

O. D. CHWOLSON

PROFESSEUR ORDINAIRE A L'UNIVERSITÉ IMPÉRIALE DE ST-PÉTERSBOURG

TRAITÉ DE PHYSIQUE

OUVRAGE TRADUIT SUR LES ÉDITIONS RUSSE & ALLEMANDE

PAR

E. DAVAUX

INGÉNIEUR DE LA MARINE

Edition revue et considérablement augmentée par l'Auteur

SUIVIE DE

Notes sur la Physique théorique

PAR

E. COSSERAT

Professeur à la Faculté des Sciences,
Directeur
de l'Observatoire de Toulouse

F. COSSERAT

Ingénieur en Chef des Ponts et Chaussées,
Ingénieur en Chef
à la C^{te} des Chemins de fer de l'Est

TOME TROISIÈME

SECOND FASCICULE

Thermodynamique générale. Fusion.
Vaporisation.

Avec 206 figures dans le texte.

PARIS

LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE A. HERMANN ET FILS

LIBRAIRES DE S. M. LE ROI DE SUÈDE

6, RUE DE LA SORBONNE, 6

1910

TABLE DES MATIÈRES

DU SECOND FASCICULE DU TOME TROISIÈME

NEUVIÈME PARTIE

L'ÉNERGIE CALORIFIQUE (*suite*)

CHAPITRE VIII. — Fondements de la Thermodynamique.

	Pages
1. Introduction	409
2. Le premier principe.	411
3. L'équivalent mécanique de la chaleur	414
4. Expressions de la forme $Xdx + Ydy$, où X et Y sont des fonctions des variables indépendantes x et y	433
5. Grandeurs déterminant l'état d'une substance.	440
6. Les notions de réversibilité et d'irréversibilité.	446
7. Cycles. Représentation graphique	459
8. La chaleur reçue par un corps	462
9. Formules basées sur le premier principe	468
10. Le cycle de Carnot	470
11. Le principe de Le Chatelier-Braun	476
12. Remarques générales sur le second principe de la Thermodynamique	483
13. Les travaux de Carnot et de Clausius sur le second principe de la Thermodynamique.	488
14. Travaux de Thomson, Boltzmann et autres sur le second principe de la Thermodynamique ; le perpetuum mobile de seconde espèce	499
15. L'échelle absolue de température de W. Thomson (Lord Kelvin).	504
16. Formules basées sur le second principe.	507
17. L'énergie interne du corps de la Thermodynamique. Formule de Kirchhoff.	511
18. L'entropie et ses propriétés	514
19. Energie libre et potentiel thermodynamique	522

	Pages
20. Systèmes dont l'état est défini par des variables qui comprennent des paramètres autres que les variables thermodynamiques ordinaires. Les conditions d'équilibre et de stabilité	527
21. L'interprétation mécanique du second principe	537
Bibliographie	543

CHAPITRE IX. — Application de la Thermodynamique aux phénomènes antérieurement étudiés,

1. Gaz parfaits	551
2. Gaz réels	560
3. Thermomètre à gaz	568
4. Tension superficielle	570
5. Energie et entropie des corps à l'état solide ou liquide	572
6. Capacité calorifique vraie d'après Clausius	573
7. Capacités calorifiques c_p et c_v pour les corps à l'état solide ou à l'état liquide	574
8. Changement adiabatique d'état des corps à l'état solide ou à l'état liquide	578
9. Déformation des fils et des tiges	581
10. Dissociation des gaz	584
11. Diffusion mutuelle des gaz	590
12. La pression de l'énergie rayonnante et la loi de Stefan	591
Bibliographie	595

CHAPITRE X. — Passage de l'état solide à l'état liquide et inversement. Application de la Thermodynamique au cas général du passage d'une substance d'un état à un autre.

1. Remarques générales. Phases	599
2. Le corps solide de Tammann. Point de fusion	602
3. Point de fusion des alliages et des mélanges	607
4. Surfusion	613
5. Variation du volume dans la fusion	616
6. Application de la Thermodynamique au cas général du passage d'une substance d'un état à un autre	620
7. Influence de la pression sur le point de fusion	625
8. Les capacités calorifiques C et c relatives à l'état solide et à l'état liquide	634
9. Chaleur latente de fusion	635
10. Chaleur latente de transformation allotropique ou polymorphique Influence de la pression sur la température de transformation	640
Bibliographie	648

CHAPITRE XI. — Passage de l'état liquide ou solide à l'état gazeux et inversement.

1. Vaporisation et liquéfaction	655
2. Ebullition	658
3. Etat sphéroïdal	667

TABLE DES MATIÈRES

VII

	Pages
4. Chaleur latente de vaporisation ou d'ébullition	669
5. Application des principes de la Thermodynamique au phénomène de la vaporisation des liquides	691
6. Liquéfaction des gaz.	702
7. Volatilisation des corps solides	726
8. Dissociation	734
Bibliographie	736

moléculaires qu'à tous les autres phénomènes qui se passent dans l'Univers, aussi bien à la matière qu'à l'éther. La Physique, la Chimie, la Technique (machines à vapeur) se développent grâce à elle ; un temps viendra où la biologie également reconnaitra son importance universelle.

La Thermodynamique, intéressant tous les domaines de la Physique, pourrait être traitée comme une partie indépendante, fondamentale pour ainsi dire, de la Philosophie naturelle et être alors désignée sous le nom d'*Energétique*. On l'appelait autrefois et on l'appelle parfois encore aujourd'hui la *théorie mécanique de la chaleur*. Mais cette dénomination n'embrasse pas tous les éléments de la science de l'énergie et elle est trop restrictive ; elle correspond, en effet, au moment historique du développement de cette science, où les premières assises ont été édifiées en prenant pour base la théorie, alors nouvelle, de la chaleur considérée comme une forme cinétique de l'énergie, c'est-à-dire comme un mouvement de nature spéciale des parties ultimes de la matière.

La Thermodynamique repose sur deux principes fondamentaux. L'un d'eux est toujours appelé *premier principe*, l'autre *second principe*. Ce sont en quelque sorte des *axiomes physiques*, établis *empiriquement*, et qu'on ne peut déduire en remontant à d'autres principes encore plus axiomatiques, comme par exemple les lois du mouvement de NEWTON ; du moins, un tel genre de déduction ne pourrait donner le même caractère de généralité aux deux principes de la Thermodynamique. Bien que l'on soit arrivé, par voie purement empirique, à ces deux principes fondamentaux, leur exactitude est absolument certaine, car *tous* les phénomènes que l'on observe sont en complet accord avec eux, et, chose bien plus importante encore, on a réussi, dans un nombre extrêmement grand de cas, en partant des deux principes de la Thermodynamique, à prédire de nouveaux faits, à prévoir de nouvelles lois de dépendance entre les phénomènes et par suite aussi de nouvelles propriétés de la matière ; dans tous ces cas, on a pu confirmer expérimentalement les prévisions théoriques.

Nous verrons plus loin que le caractère de chacun des deux principes est essentiellement différent. Le premier principe est extrêmement simple et les formes qu'il a successivement prises sont entre elles dans le rapport d'une généralisation à un cas particulier, ou comme la cause à sa conséquence évidente. Le second principe est de nature plus complexe, et les divers énoncés qui en ont été donnés par CARNOT, CLAUSIUS, LORD KELVIN, HELMHOLTZ, PLANCK, BOLZMANN, PFAUNDLER, GIBBS, etc. paraissent au premier abord exprimer des vérités totalement différentes, n'ayant aucune relation entre elles. Ce n'est qu'après un examen plus approfondi que l'on se rend compte que tous ces énoncés formulent en réalité la même proposition axiomatique, considérée pour ainsi dire sous différents points de vue.

Nous donnerons plus loin, dans l'exposé de chacun des deux principes, de brèves indications sur l'histoire de la Thermodynamique ; cependant, nous ferons connaître dès maintenant les noms des principaux fondateurs de cette science.

Le premier principe a été nettement posé par les travaux de ROBERT MAYER

(1842), JOULE (1843) et HELMHOLTZ (1847). Le second a été énoncé pour la première fois par SADI CARNOT (1824), mais sous une forme correspondant aux idées de son époque sur la nature matérielle de la chaleur. CLAUSIUS (1850) a modifié les vues de CARNOT, de façon à les mettre d'accord avec la conception cinétique de la chaleur, et W. THOMSON (LORD KELVIN) (1851) a exprimé les mêmes axiomes physiques d'une autre manière; ces deux savants peuvent, avec CARNOT, être considérés comme les fondateurs de la Thermodynamique. Les travaux de GIBBS (1876) qui n'ont attiré l'attention qu'à la fin de 1890, et ceux d'HELMHOLTZ (1884), ont donné à la Thermodynamique une nouvelle direction, en premier lieu par l'introduction des notions connexes d'énergie libre et de potentiel thermodynamique, en second lieu par le développement de la théorie des cycles irréversibles, et enfin, en troisième lieu, par une généralisation remarquable (GIBBS), qui a permis d'appliquer avec succès la Thermodynamique à des phénomènes jusque là en dehors de son domaine.

La Thermodynamique a donné également naissance aux développements qu'a pris la *théorie cinétique des gaz* (Tome I).

2. Le premier principe. — Le premier principe peut être formulé d'une manière différente, suivant le point de vue auquel on se place.

Pour l'énergétique, c'est-à-dire pour l'étude des propriétés générales de l'énergie, le premier principe n'est pas autre chose que le *principe de la conservation de l'énergie*. Nous appellerons *perpetuum mobile de première espèce* (pour le distinguer du *perpetuum mobile de seconde espèce*, dont nous parlerons plus loin) un appareil, qui peut effectuer d'une manière ininterrompue du travail sans consommation d'énergie. Nous avons vu, dans le Tome I, combien sont étroitement connexes la conservation de l'énergie et l'impossibilité d'un *perpetuum mobile*; nous pouvons par suite énoncer le premier principe comme il suit :

Un perpetuum mobile de première espèce est impossible.

Rappelons que, dans le Tome I, nous avons exprimé le premier principe en disant que *l'énergie d'un corps est une fonction de l'état de ce corps*, c'est-à-dire est entièrement déterminée d'une manière quantitative par cet état. Lorsqu'un corps ou un système de corps passe d'un état initial A à un nouvel état B, la variation de la provision d'énergie du corps ou du système est indépendante du chemin suivant lequel s'est effectué le passage de l'état A à l'état B. Si le corps ou le système revient exactement à son état primitif, après une modification quelconque, la provision totale d'énergie du corps ou du système reprend aussi exactement sa valeur primitive.

Pour la Thermodynamique, dans laquelle une importance particulière est attachée au rôle de la chaleur, le premier principe consiste en ce que la *chaleur est une forme de l'énergie*, et par suite est équivalente à un certain travail. Quand on mesure la chaleur q et le travail r avec des unités déterminées et lorsque ces deux grandeurs sont équivalentes, c'est-à-dire lorsque l'une d'elles

est dépensée pour la production de l'autre, il existe toujours, entre les grandeurs q et r , le rapport suivant :

$$(1) \quad r = Eq, \quad q = Ar,$$

où E , l'équivalent mécanique de la chaleur, et $A = 1 : E$, l'équivalent thermique du travail, sont des nombres constants. A ce point de vue, le premier principe est encore appelé *principe de l'équivalence*.

On restreint la signification du premier principe, quand on le regarde comme le *premier principe de la théorie mécanique de la chaleur* et lorsqu'on le formule par cette proposition : *la chaleur est l'énergie cinétique ou de mouvement des molécules et des atomes qui constituent les corps*. On introduit par là dans le principe un élément hypothétique et peut-être non absolument certain, car on ne peut affirmer que tous les mouvements des molécules et des atomes correspondent exclusivement à l'énergie calorifique d'un corps.

Les trois énoncés précédents du premier principe sont entre eux comme un cas général à un cas particulier, ou comme une cause (la chaleur est de l'énergie cinétique) à son effet (la chaleur est équivalente au travail).

Les travaux des savants, qui ont établi le premier principe, se partagent en trois groupes, correspondant aux deux propositions et au problème suivants ;

1. La chaleur n'est pas une substance ; elle est déterminée par le mouvement des éléments ultimes des corps.
2. L'énergie ne peut se créer ni se perdre ; toutes les formes de l'énergie sont équivalentes entre elles et au travail.
3. Détermination de la valeur numérique E de l'équivalent mécanique de la chaleur.

La chaleur a été considérée jusqu'en 1850 comme une substance de nature particulière, le *calorique*, en même temps que des idées très diverses avaient cours sur les rapports de cette substance avec le phlogistique des chimistes et la matière lumineuse des partisans de la théorie de l'émission. La question de la pondérabilité du calorique a occupé longtemps les physiciens, jusqu'à ce que les expériences de RUMFORD, décrites dans son mémoire *An Inquiry concerning the Weight of Heat* (1799), aient démontré que le calorique doit être rangé parmi ce qu'on appelle les *impondérables*. La chaleur latente, dans l'ancienne conception, résultait de la propriété du calorique de s'unir avec la matière et de cesser par là même d'être libre et sensible (BLACK). L'apparition de la chaleur dans le frottement s'expliquait par le passage d'une partie de la substance du corps frotté à l'état pulvérulent (limaille, copeaux) ; on admettait que la capacité calorifique de la poudre produite était moindre que celle de la substance compacte, c'est-à-dire qu'à température égale la poudre renfermait moins de calorique.

L'idée que la chaleur est une sorte de mouvement, ainsi que des indications plus ou moins obscures sur l'indestructibilité de la force ou d'une autre grandeur qui n'est pas toujours nettement définie, se trouvent déjà dans beaucoup d'anciens auteurs. BACON a exprimé assez explicitement l'opinion

que la chaleur est une sorte de mouvement ; la même manière de voir était partagée par BOYLE, NEWTON, LAVOISIER et d'autres encore.

Les expériences de RUMFORD (1798) et d'HUMPHRY DAVY (1799) offrent un très grand intérêt. RUMFORD (BENJAMIN THOMSON, américain qui vécut en Bavière et y obtint le titre de comte) a déterminé l'échauffement qui se produit dans le forage des canons. Ayant plongé l'outil à forer et le cylindre métallique dans l'eau, il a trouvé que 26^{liv.},6 d'eau étaient échauffées au bout de 2 heures 1/2 jusqu'à l'ébullition. La rotation du foret était produite par un cheval et c'est le travail de ce cheval qui était l'origine de la chaleur produite. De là ressortait la possibilité d'effectuer une détermination grossière de l'équivalent mécanique de la chaleur, en admettant que le travail d'un cheval est de 75 kilogrammètres par seconde. Ce travail était capable d'échauffer 26^{liv.},6 d'eau de 0° à 100° dans l'espace de 2 heures et demie ; on déduit de là facilement que $E = 570,9$, c'est-à-dire qu'une grande calorie est équivalente à 570^{kgm.},9. Bien que ce nombre s'écarte sensiblement de la valeur exacte (425) il est cependant du même ordre. L'importance des expériences de RUMFORD consiste en ce qu'elles établissaient directement, par voie expérimentale, *la non-existence d'un changement de capacité calorifique, quand une masse compacte passe à l'état de fine limaille*. Cela rendait inadmissible l'explication mentionnée ci-dessus de l'échauffement des corps dans le frottement. En faisant ressortir que le frottement est une source inépuisable de chaleur, RUMFORD exprimait nettement l'idée que, dans un tel phénomène, la chaleur due au frottement ne peut être que du *mouvement*. Cependant, H. POINCARÉ, dans ses Leçons classiques sur la Thermodynamique, a fait remarquer que l'expérience de RUMFORD n'est pas aussi concluante qu'elle le paraît de prime abord. En effet, elle montre seulement qu'à la température *ordinaire*, le bronze compact et sa limaille possèdent la même capacité calorifique. Mais il ne s'ensuit pas que les quantités totales de chaleur respectivement contenues dans les mêmes poids de ce bronze compact et de cette limaille doivent être égales.

Les expériences de DAVY (1799), qui frottait l'un contre l'autre deux morceaux de glace placés sous la cloche en verre d'une pompe à air refroidie au dessous de 0°, ont une signification encore plus décisive. Les deux morceaux de glace, dont la température était d'environ — 2° C. (29° F.), fondaient complètement ; l'eau formée avait une température d'environ + 2° C. (35° F.). La capacité calorifique de l'eau est deux fois plus grande que celle de la glace ; par suite, dans cette expérience, la production de chaleur nécessaire pour la fusion de la glace était accompagnée d'un accroissement et non d'une diminution de la capacité calorifique de la substance soumise au frottement. DAVY lui-même ne fut convaincu qu'en 1812 de l'importance capitale de ses expériences et du fait que « the immediate cause of heat is motion ».

THOMAS YOUNG (1807) et AMPÈRE (1821) se rallièrent à la manière de voir de RUMFORD et de DAVY.

Parmi les précurseurs de R. MAYER, il faut encore citer MOHR (1837), SÉGUIN (1839) et COLDING (1842), ainsi que SADI CARNOT. Le travail de MOHR parut en 1837 dans un journal très peu répandu, sans que l'auteur connût

cette publication. AKINE signala ce mémoire en 1864 et MOHR lui-même le publia de nouveau en 1868. SEGUIN fit paraître son livre en 1839 sous le titre *De l'influence des chemins de fer et de l'art de les construire*. Enfin, COLDING présenta en 1842 à l'Académie danoise une série de mémoires, qui ne furent imprimés qu'en 1851. Dans les travaux que nous venons de mentionner se trouvent exprimées des idées plus ou moins nettes sur l'équivalence de la chaleur et du travail, sur la conservation ou l'indestructibilité d'une certaine entité en dehors de la matière et d'autres vues analogues. On rencontre même dans l'ouvrage de SEGUIN un calcul de l'équivalent mécanique de la chaleur, à peu près suivant la méthode de R. MAYER (voir ci-dessous). Il trouva $E = 367$. Il faut enfin rappeler que dans l'édition posthume des notes inédites de SADI CARNOT (mort en 1832) se trouvent formellement indiqués non seulement le premier principe, mais aussi les méthodes principales de détermination de l'équivalent mécanique de la chaleur.

Les idées de REDTENBACHER (1857), qui considérait la chaleur comme un mouvement de la couche d'éther qui enveloppe chaque particule de matière, représentent plutôt un pas en arrière.

Le mémoire de R. MAYER, dans lequel a été formulé pour la première fois avec une précision parfaite le premier principe, et qui renferme un calcul conduit scientifiquement de l'équivalent mécanique de la chaleur, a paru en 1842.

JOULE a commencé vers 1840 ses déterminations expérimentales de l'équivalent mécanique de la chaleur, par toute une série de méthodes variées. Le premier de ses mémoires a été lu le 21 Août 1843 dans une séance de l'Association Britannique à Cork. Il a publié en 1847 ses célèbres expériences sur le frottement des liquides; une description détaillée de ces expériences a paru en 1850.

L'ouvrage classique d'HELMHOLTZ sur la conservation de la force (*Über die Erhaltung der Kraft*), dans lequel le principe de la conservation de l'énergie (comme on a l'habitude de dire aujourd'hui) a été étendu à tous les phénomènes physiques, a été publié en 1847.

3. L'équivalent mécanique de la chaleur. — De l'égalité (1), page 42.

$$(2) \quad r = Eq,$$

dans laquelle r désigne le travail, q la quantité de chaleur qui lui est équivalente, il résulte clairement que E est égal au nombre d'unités de travail équivalentes à une unité de chaleur; la valeur numérique de E dépend du choix des unités de travail et de chaleur. Nous avons parlé, pages 174 et 183, des unités de chaleur et nous avons vu que, par suite de l'influence de la température sur la capacité calorifique de l'eau, il faut toujours, dans la détermination de la calorie, indiquer à quelle température elle se rapporte.

Si on mesure le travail en kilogrammètres et si on entend, par kilogramme, le poids d'un étalon déterminé de masse, la grandeur du kilogrammètre et par suite aussi la valeur de E dépendront de la latitude du lieu ou plus exactement de l'accélération g . Plus g est grand, plus la valeur absolue du kilogram-

mètre est grande et plus E est petit. Lorsque E et g se rapportent à un point donné de la surface de la Terre, E' et g' à un autre point, on a

$$(3) \quad \frac{E}{E'} = \frac{g'}{g}.$$

Un kilogrammètre est égal à $g \cdot 10^7$ ergs = g joules où g doit être exprimé en mètres par seconde $\left(\frac{\text{mètre}}{(\text{seconde})^2}\right)$. Si on prend une grande calorie égale à $4200 \cdot 10^7$ ergs, il résulte qu'une grande calorie est égale à $4200 : g$ kilogrammètres. Nous pouvons dire, en généralisant, que *lorsque dans le système petite calorie-erg*

$$(4) \quad E = e \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{pet. cal.}} = e \frac{\text{joule}}{\text{pet. cal.}},$$

on a, dans le système grande calorie-kilogrammètre,

$$(5) \quad E = \frac{1000 e}{g} \frac{\text{kilogrammètre}}{\text{gr. cal.}},$$

où g doit être exprimé en unités $\frac{\text{mèt.}}{(\text{sec.})^2}$, c'est-à-dire avoir une valeur d'environ 9,8. La valeur de e est voisine de 4,2 et ne dépend que du choix de la température à laquelle la petite calorie se rapporte. Posons $e = 4,2$ et $g = 9,8$, nous obtenons dans le second système $E = 428,6$; si $e = 4,189$ et $g = 9,81$, on a $E = 427,0$; $e = 4,189$ et $g = 9,82$ donnent $E = 426,6$. Quand on emploie, pour la détermination de la petite calorie, la capacité calorifique moyenne de l'eau entre 0° et 100° , e et par suite aussi E deviennent encore plus petits.

Passons maintenant aux méthodes de détermination des grandeurs e et E . Ces méthodes peuvent être divisées en méthodes théoriques et en méthodes expérimentales, bien qu'elles reposent toutes en substance sur la comparaison d'un travail déterminé avec la quantité de chaleur qui lui est équivalente. Dans les méthodes théoriques cependant, cette comparaison est, pour ainsi dire, masquée par le fait que l'on calcule E à l'aide d'une formule préalablement établie, qui se rapporte à un phénomène physique quelconque et qui renferme, en dehors de E d'autres grandeurs physiques, dont la valeur numérique est déjà connue grâce à des mesures spéciales. Dans les méthodes expérimentales, on obtient E par comparaison la plus directe possible des grandeurs r et q , c'est-à-dire en réalisant expérimentalement l'un des cas de transformation du travail en chaleur, ou, moins fréquemment, de la chaleur en travail.

Il existe deux méthodes théoriques pour la détermination de E : la méthode de R. MAYER et une méthode basée sur les propriétés des vapeurs saturées.

I. MÉTHODE DE R. MAYER. — La capacité calorifique c_p d'un gaz sous pression constante est plus grande que sa capacité calorifique c_v sous volume constant, car le gaz en se dilatant effectue du travail. En écrivant que ce travail

cette publication. AKINE signala ce mémoire en 1864 et MOHL lui-même le publia de nouveau en 1868. SÉGIN fit paraître son livre en 1839 sous le titre *De l'influence des chemins de fer et de l'art de les construire*. Enfin, GORDON, présenta en 1842 à l'Académie danoise une série de mémoires, qui ne furent imprimés qu'en 1851. Dans les travaux que nous venons de mentionner se trouvent exprimées des idées plus ou moins nettes sur l'équivalence de la chaleur et du travail, sur la conservation ou l'indestructibilité d'une certaine entité en dehors de la matière et d'autres vues analogues. On rencontre même dans l'ouvrage de SÉGIN un calcul de l'équivalent mécanique de la chaleur, à peu près suivant la méthode de R. MAYER (voir ci-dessous). Il trouva $E = 367$. Il faut enfin rappeler que dans l'édition posthume des notes inédites de SADI CARNOT (mort en 1832) se trouvent formellement indiqués non seulement le premier principe, mais aussi les méthodes principales de détermination de l'équivalent mécanique de la chaleur.

Les idées de REDTENBACHER (1857), qui considérait la chaleur comme un mouvement de la couche d'éther qui enveloppe chaque particule de matière, représentent plutôt un pas en arrière.

Le mémoire de R. MAYER, dans lequel a été formulé pour la première fois avec une précision parfaite le premier principe, et qui renferme un calcul conduit scientifiquement de l'équivalent mécanique de la chaleur, a paru en 1842.

JOULE a commencé vers 1840 ses déterminations expérimentales de l'équivalent mécanique de la chaleur, par toute une série de méthodes variées. Le premier de ses mémoires a été lu le 21 Août 1843 dans une séance de l'Association Britannique à Cork. Il a publié en 1847 ses célèbres expériences sur le frottement des liquides; une description détaillée de ces expériences a paru en 1850.

L'ouvrage classique d'HELMHOLTZ sur la conservation de la force (*Ueber die Erhaltung der Kraft*), dans lequel le principe de la conservation de l'énergie (comme on a l'habitude de dire aujourd'hui) a été étendu à tous les phénomènes physiques, a été publié en 1847.

3. L'équivalent mécanique de la chaleur. — De l'égalité (1), page 42.

$$(2) \quad r = Eq,$$

dans laquelle r désigne le travail, q la quantité de chaleur qui lui est équivalente, il résulte clairement que E est égal au nombre d'unités de travail équivalentes à une unité de chaleur; la valeur numérique de E dépend du choix des unités de travail et de chaleur. Nous avons parlé, pages 174 et 183, des unités de chaleur et nous avons vu que, par suite de l'influence de la température sur la capacité calorifique de l'eau, il faut toujours, dans la détermination de la calorie, indiquer à quelle température elle se rapporte.

Si on mesure le travail en kilogrammètres et si on entend, par kilogramme, le poids d'un étalon déterminé de masse, la grandeur du kilogrammètre et par suite aussi la valeur de E dépendront de la latitude du lieu ou plus exactement de l'accélération g . Plus g est grand, plus la valeur absolue du kilogram-

mètre est grande et plus E est petit. Lorsque E et g se rapportent à un point donné de la surface de la Terre, E' et g' à un autre point, on a

$$(3) \quad \frac{E}{E'} = \frac{g'}{g}.$$

Un kilogrammètre est égal à $g \cdot 10^7$ ergs = g joules où g doit être exprimé en mètres par seconde $\left(\frac{\text{mètre}}{(\text{seconde})^2}\right)$. Si on prend une grande calorie égale à $4200 \cdot 10^7$ ergs, il résulte qu'une grande calorie est égale à $4200 : g$ kilogrammètres. Nous pouvons dire, en généralisant, que *lorsque dans le système petite calorie-erg*

$$(4) \quad E = e \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{pet. cal.}} = e \frac{\text{joule}}{\text{pet. cal.}},$$

on a, dans le système grande calorie-kilogrammètre,

$$(5) \quad E = \frac{1000 e}{g} \frac{\text{kilogrammètre}}{\text{gr. cal.}},$$

où g doit être exprimé en unités $\frac{\text{mèt.}}{(\text{sec.})^2}$, c'est-à-dire avoir une valeur d'environ 9,8. La valeur de e est voisine de 4,2 et ne dépend que du choix de la température à laquelle la petite calorie se rapporte. Posons $e = 4,2$ et $g = 9,8$, nous obtenons dans le second système $E = 428,6$; si $e = 4,189$ et $g = 9,81$, on a $E = 427,0$; $e = 4,189$ et $g = 9,82$ donnent $E = 426,6$. Quand on emploie, pour la détermination de la petite calorie, la capacité calorifique moyenne de l'eau entre 0° et 100° , e et par suite aussi E deviennent encore plus petits.

Passons maintenant aux méthodes de détermination des grandeurs e et E . Ces méthodes peuvent être divisées en méthodes théoriques et en méthodes expérimentales, bien qu'elles reposent toutes en substance sur la comparaison d'un travail déterminé avec la quantité de chaleur qui lui est équivalente. Dans les méthodes théoriques cependant, cette comparaison est, pour ainsi dire, masquée par le fait que l'on calcule E à l'aide d'une formule préalablement établie, qui se rapporte à un phénomène physique quelconque et qui renferme, en dehors de E d'autres grandeurs physiques, dont la valeur numérique est déjà connue grâce à des mesures spéciales. Dans les méthodes expérimentales, on obtient E par comparaison la plus directe possible des grandeurs r et q , c'est-à-dire en réalisant expérimentalement l'un des cas de transformation du travail en chaleur, ou, moins fréquemment, de la chaleur en travail.

Il existe deux méthodes théoriques pour la détermination de E : la méthode de R. MAYER et une méthode basée sur les propriétés des vapeurs saturées.

I. MÉTHODE DE R. MAYER. — La capacité calorifique c_p d'un gaz sous pression constante est plus grande que sa capacité calorifique c_v sous volume constant, par la raison qu'il faut effectuer du travail. En faisant varier la température d'un gaz, on a

est proportionnel à la différence $c_p - c_v$, nous avons obtenu la relation (Tome I) :

$$(6) \quad c_p - c_v = AR = \frac{1}{E} R,$$

où R est la constante de la formule de CHAPEYRON $pv = RT$, égale à

$$(7) \quad R = 29,27 \delta^{-1},$$

si on prend pour unité de longueur le mètre, pour unité de poids le kilogramme; δ est la densité du gaz par rapport à l'air. Nous établirons de nouveau plus loin la formule (6); elle donne

$$(8) \quad E = \frac{R}{c_p - c_v}.$$

Lorsqu'on introduit la grandeur $k = c_p : c_v$, dont nous avons parlé en détail aux pages 239 à 251, on obtient

$$(9) \quad E = \frac{R}{c_p \left(1 - \frac{c_v}{c_p}\right)} = \frac{R}{c_p \left(1 - \frac{1}{k}\right)} = \frac{Rk}{k - 1}.$$

R. MAYER, qui a pris des valeurs inexactes pour les grandeurs entrant dans cette formule, a obtenu $E = 367$. Si, pour l'air, on fait dans (8), $R = 29,3$, $c_p = 0,2375$ et $c_v = 0,1696$, il vient

$$(10) \quad E = 424.$$

ROWLAND, en prenant $k = 1,4053$ (RÖNTGEN), a trouvé $E = 430,3$; en prenant $k = 1,397$ (AMAGAT), $E = 436,6$; et en prenant le nombre de REGNAULT pour la vitesse du son, $E = 429,6$. Comme valeur moyenne la plus probable, ROWLAND a trouvé, pour la latitude de Baltimore ($39^{\circ}18',9$, $g = 9,8005$),

$$(11) \quad E = 427,7.$$

La formule (6) se rapporte à des gaz parfaits. Lorsqu'on choisit, au lieu de l'équation $pv = RT$, l'une des autres équations d'état qui ont été proposées, celle de VAN DER WAALS ou celle de CLAUSIUS par exemple, la formule (9) prend une forme assez complexe. En prenant la formule

$$\frac{pv}{p_1 v_1} = a + b \frac{v_1}{v} + c \left(\frac{v_1}{v}\right)^2 + \left[l + m \frac{v_1}{v} + n \left(\frac{v_1}{v}\right)^2 \right] \frac{1}{v},$$

qui exprime d'après JOCHMANN les observations de REGNAULT sur l'air et l'acide carbonique, on obtient, au lieu de (8), une expression très compliquée, d'où on déduit pour l'air, après avoir introduit les valeurs numériques correspondantes des constantes a, b, c, l, m, n :

$$E = 429,6.$$

Les valeurs des constantes, qui se rapportent à l'acide carbonique, donnent

$$E = 436,6.$$

II. MÉTHODE BASÉE SUR LES PROPRIÉTÉS DES VAPEURS SATURÉES. — Nous démontrerons plus tard la formule importante qui suit :

$$(12) \quad \rho = \frac{T}{E}(\sigma - s) \frac{\partial p}{\partial t},$$

dans laquelle ρ désigne la chaleur latente de vaporisation d'un liquide, T la température absolue à laquelle s'effectue cette vaporisation, σ le volume spécifique de la vapeur saturée (nombre de mètres cubes occupés par un kilogramme de vapeur), s le volume spécifique du liquide (nombre analogue pour le liquide; $s = 0,001$ pour l'eau), p la tension de la vapeur saturée, qui est une fonction de la température t , $\frac{\partial p}{\partial t}$ la dérivée de cette fonction. Les grandeurs ρ , σ et s sont des fonctions de la température et σ est en particulier une fonction *décroissante*, car, plus la température est élevée, plus la densité de la vapeur saturée est grande. Les grandeurs ρ et $\frac{\partial p}{\partial t}$ ont été déterminées très exactement, pour l'eau par exemple, comme nous le verrons plus loin. La détermination de σ présente de grandes difficultés; nous indiquerons cependant, dans la suite, quelques méthodes qui peuvent être employées. Toutes les grandeurs de la formule (12) peuvent donc être considérées comme connues (pour l'eau) et cette formule peut servir à la détermination de E . PEROT, qui a déterminé la valeur de σ pour l'eau, a ainsi trouvé $E = 424,63$.

Occupons-nous maintenant des méthodes de comparaison purement *expérimentales* du travail r avec la chaleur q qui lui est équivalente. Il existe toute une série de telles méthodes. Nous pourrions grouper par auteur tous les travaux de ce genre, en plaçant au premier rang les expériences classiques de JOULE, qui ont été faites suivant presque toutes les méthodes connues, et en exposant ensuite les recherches des autres savants. Mais nous préférons classer les différentes déterminations de la grandeur E , d'après les méthodes.

III. MÉTHODE DU FROTTEMENT. — Lorsqu'on fait tourner, dans un liquide, un axe muni de palettes, il faut dépenser un certain travail r pour vaincre le frottement (résistance) du liquide; dans ce dernier, se dégage en même temps une certaine quantité de chaleur q . L'expérience doit être tellement disposée que l'on puisse mesurer q et r . Cette méthode a été employée par JOULE, ROWLAND et d'autres encore.

A. *Expériences de JOULE*. L'appareil, dont s'est servi JOULE, est représenté par la figure 127. Un vase métallique B, servant de calorimètre, est posé sur un petit socle en bois, dont la table supérieure est constituée par des lames non jointives en bois. Ce vase, dont la coupe est donnée par la figure 128, est traversé par un axe muni d'ailettes latérales. Ces ailettes sont disposées par groupes de quatre, dont deux ont la forme de lames étroites et les deux autres de palettes (a). Il existe huit groupes d'ailettes de ce genre, disposées

dans des plans verticaux formant entre eux des angles de 45° . A la paroi latérale du vase sont également fixées quatre rangées de lames (*b*) disposées radialement et formant entre elles des angles de 90° . Elles sont découpées de façon à ne pas gêner le mouvement des ailettes (*a*), et à empêcher au con-

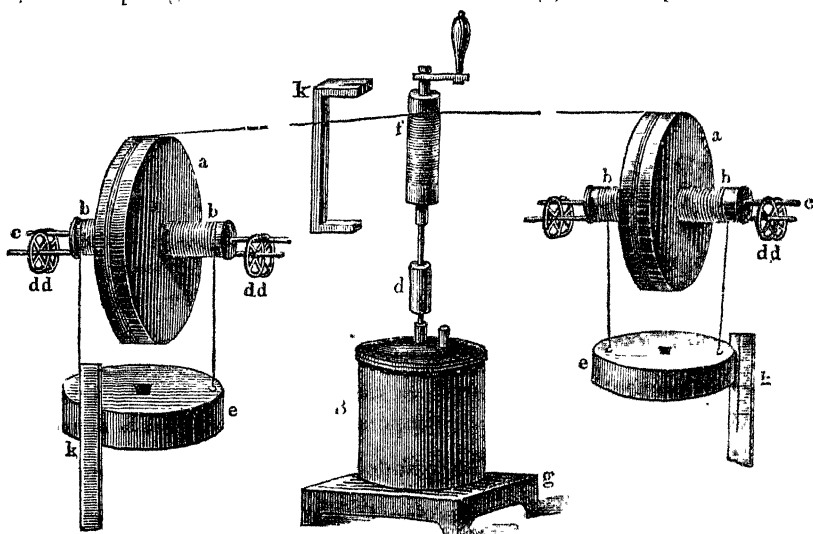


Fig. 127

traire l'eau, qui se trouve dans le vase, de tourner en une seule masse. Les ailettes éprouvent par suite, dans leur rotation, une très grande résistance.

Dans le couvercle du calorimètre est pratiquée à côté de l'axe une ouverture, pour l'introduction d'un thermomètre avant et après l'expérience. Un cylindre en bois *d* est intercalé entre les deux parties métalliques de l'axe, s'opposant ainsi aux pertes de chaleur par cet axe. Sur la partie métallique supérieure de l'axe (*fig. 127*) peut être enroulé un cylindre en bois *f*, autour duquel sont enroulés dans le même sens deux cordons; ceux-ci quittent la surface du cylindre en des points opposés, de sorte que si on tire sur les deux cordons, ils se déroulent en même temps et font tourner le cylindre. Les extrémités des cordons sont fixées à des poulies *a* et *a*, dont les axes reposent sur les jantes croisées de quatre roues mobiles, afin de diminuer les frottements. Sur les parties *b*, *b* de plus grand diamètre des axes des poulies sont enroulés des cordons, aux extrémités desquels sont attachés des poids en plomb *e* et *e*. A côté de ces poids, sont dressées des règles graduées *k* et *k*, qui servent à

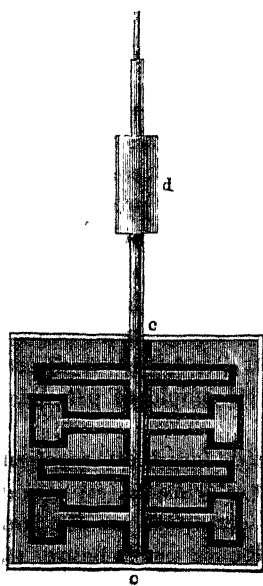


Fig. 128

déterminer, dans leur chute, la hauteur des poids *e* et *e* au-dessus du sol.

La marche de l'expérience est la suivante. Le calorimètre, dont toutes les parties ont une capacité calorifique connue, est rempli d'eau : le poids et la température de cette dernière sont donnés. Les poids e et e étant à leur position la plus élevée, les cordons se trouvent enroulés sur le cylindre f . On laisse alors tomber les poids e et e . Ils mettent en mouvement les poulies a et a , sur lesquelles s'enroulent les cordons et font par suite tourner le cylindre f et, avec lui, l'axe et les ailettes dans le calorimètre B. L'expérience est répétée 20 fois de suite, les poids e et e étant chaque fois ramenés à leur hauteur primitive et les cordons enroulés sur le cylindre f , qui doit être au préalable déclaveté de l'axe, pour que cet enroulement n'entraîne pas la rotation de l'axe et des ailettes dans B. Après la vingtième chute des poids, on mesure de nouveau la température de l'eau du calorimètre. L'élévation de température était d'environ $0^{\circ},5$ F, dans les expériences de JOULE.

Pour calculer E, il fallait déterminer les grandeurs qui sont équivalentes, savoir la chaleur q dégagée dans le calorimètre par suite du frottement, et le travail r dépensé pour vaincre ce frottement. La chaleur q était obtenue, en faisant le produit de la capacité calorifique du calorimètre par son élévation de température, et en introduisant une correction relative à la perte de chaleur par rayonnement.

Soit P l'un des poids, h sa hauteur de chute ; le travail total, produit dans n élévations ($n = 20$) des deux poids, est égal à $2nP h$. Mais tout ce travail n'est pas employé à vaincre la résistance de frottement de l'eau. En premier lieu, les poids possèdent, au moment où ils atteignent le sol, une certaine vitesse v , et par suite une énergie $\frac{1}{2} P v^2$ qui, dans le choc des poids sur le sol, se transforme en chaleur ; cette dernière ne parvient pas au calorimètre. La grandeur $\frac{v^2}{2g} = h_1$ est la hauteur dont les poids devraient tomber librement, pour atteindre le sol avec la vitesse v ; il est clair que le travail $2nP h_1$ est perdu pour le calorimètre. En second lieu, une partie r' du travail est dépensée à vaincre les résistances de frottement des axes des poulies a et a et pour tendre et fléchir les cordons. Enfin, les cordons tendus se raccourcissent, aussitôt que les poids se sont arrêtés et effectuent ainsi un travail r'' , employé à faire tourner l'axe et les ailettes. Le travail total r équivalent à q est donc

$$r = 2nP(h - h_1) - r' + r''.$$

Nous n'entrerons ici dans aucun détail sur la façon dont on détermine les corrections r' et r'' . Comme moyenne, dans toutes les expériences qu'il a faites avec l'eau, JOULE a trouvé

$$E = 773,64 \begin{matrix} \text{liv.-pieds} \\ \text{calor. angl.} \end{matrix},$$

où on doit entendre par calorie anglaise la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1° F. la température d'une livre anglaise d'eau.

Le nombre trouvé par JOULE est, avec nos unités,

$$E = 424,30 \begin{matrix} \text{kilogrammètres} \\ \text{gr. calor.} \end{matrix}$$

JOULE a fait également des expériences, dans lesquelles le frottement avait lieu dans du mercure. Le calorimètre et les parties métalliques à l'intérieur étaient en fonte. L'axe portait six grandes ailes verticales et la paroi du calorimètre huit cloisons fixes. La faible capacité calorifique du mercure présentait l'avantage de procurer une plus grande élévation de température ; elle était de $2^{\circ},4$ F. dans les expériences de JOULE. Deux séries d'expériences faites avec du mercure ont donné

$$E = 773,762 \begin{matrix} \text{liv.-pieds} \\ \text{calor. angl.} \end{matrix} = 424,37 \begin{matrix} \text{kilogrammètres} \\ \text{gr. calor.} \end{matrix}$$

et

$$E = 776,303 \begin{matrix} \text{liv.-pieds} \\ \text{calor. angl.} \end{matrix} = 425,77 \begin{matrix} \text{kilogrammètres} \\ \text{gr. calor.} \end{matrix}$$

JOULE a en outre déterminé E par un *frottement de fonte sur fonte* dans le calorimètre. L'appareil, dont il s'est servi à cet effet, est représenté en coupe

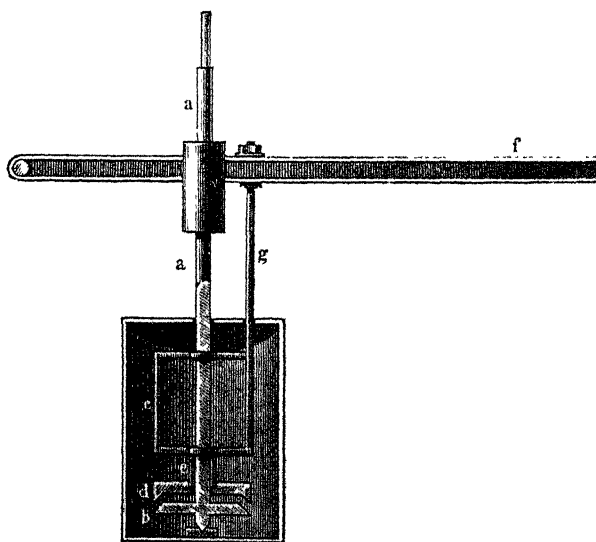


Fig. 129.

par la figure 129. Dans le calorimètre, est solidement claveté sur l'axe un disque circulaire *b* en forme de tronc de cône. Le long du même axe coulisseront librement deux anneaux avec un cadre *c*, un manchon *e* et une plaque de fonte circulaire *d* reliée aux deux anneaux, dont on voit la forme sur la figure. Au cadre *c* est fixée une tige *g* reliée à un levier à un seul bras *f*. Lorsqu'on exerce une pression sur l'extrémité de droite de ce levier, la plaque *d* presse sur le disque tournant *b* ; entre eux se produit un frottement, qui

oppose une résistance à la rotation de l'axe, c'est-à-dire à la chute des poids. L'énergie de mouvement perdue par les poids se retrouve, si l'on fait les corrections nécessaires, sous forme de chaleur, dans le calorimètre rempli d'eau. En plus des corrections que nous venons de mentionner, JOULE en introduisait une autre, en cherchant à déterminer quelle fraction du travail effectué par les poids était employée à produire un ébranlement vibratoire de l'appareil et le son assez fort qui accompagnait le frottement de fonte sur fonte. L'échauffement de l'eau atteignit $4^{\circ},3$ dans une série d'expériences, $1^{\circ},5$ dans une autre. Ces deux séries d'expériences ont donné

$$E = 776,997 \frac{\text{liv.-pieds}}{\text{calor. angl.}} = 426,14 \frac{\text{kilogrammètres}}{\text{gr. calor.}}$$

et

$$E = 774,880 \frac{\text{liv.-pieds}}{\text{calor. angl.}} = 425,00 \frac{\text{kilogrammètres}}{\text{gr. calor.}}$$

On obtient, comme valeur moyenne résultant de toutes les expériences de JOULE,

$$E = 772 \frac{\text{liv.-pieds}}{\text{calor. angl.}} = 423,4 \frac{\text{kilogrammètres}}{\text{gr. calor.}},$$

la grande calorie étant relative à une température de l'eau comprise entre 13° et 15° .

JOULE reprit en 1878 ses expériences pour la détermination de la grandeur

E par le frottement, mais en modifiant la construction de son appareil de façon à réaliser une idée de HIRN (*Théorie mécanique de la chaleur*, 3^e édition, page 92). Le calorimètre *h* (*fig. 130*), rempli d'eau et muni d'un axe à ailettes et de cloisons fixes, est suspendu presque librement dans l'air et s'appuie légèrement sur trois petites tiges en bois seulement, fixées au vase *w*; ce dernier nage dans un second vase *v* renfermant de l'eau. L'axe *b* est mis

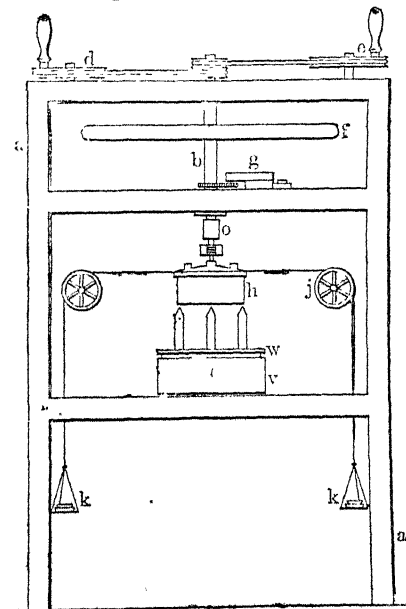


Fig. 130

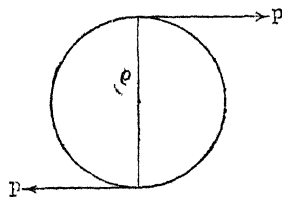


Fig. 131

en mouvement à la main, au moyen de deux roues *d* et *e* munies de manivelles. Sur l'axe *b* sont clavetés un volant *f* et une roue dentée engrenant avec un compteur de tours *g*.

Au pourtour supérieur du calorimètre sont fixés latéralement deux cordons, qui passent sur des poulies et sont munis de plateaux kk , sur lesquels peuvent être posés des poids; soit p le poids de l'un des plateaux avec les poids marqués. La figure 131 donne une coupe horizontale du calorimètre et indique la direction du couple pp , qui tend à faire tourner le calorimètre dans un sens déterminé, le moment du couple de rotation étant égal à $2\pi p$, où p est le rayon de la section droite du calorimètre. Le mouvement de l'axe et des ailettes dans l'eau tend à faire tourner le calorimètre dans un sens opposé; il est donc nécessaire de régler les poids p et la vitesse de rotation de l'axe, de façon que le calorimètre reste immobile. Le frottement agit alors dans le calorimètre, à tout instant, comme un couple dont le moment est $2\pi p$. Dans une rotation complète de l'axe, le travail de ce couple est $2p \cdot 2\pi r = 4\pi pr$; au bout de n rotations, effectuées pendant l'expérience et enregistrées par le compteur g , le travail total r est

$$(13) \quad r = 4\pi n p r.$$

La quantité de chaleur équivalente q se déduit de l'élévation de température dans le calorimètre. JOULE a trouvé de cette manière

$$E = 423,852.$$

ROWLAND a montré que les valeurs calculées par JOULE avaient besoin de quelques corrections (réduction des températures à celles du thermomètre à air, etc.); ces corrections une fois faites, on obtient, pour la latitude de *Baltimore* et pour la calorie relative à $15^{\circ},7$,

$$E = 426,2.$$

B. *Expériences de ROWLAND, MICULESCU, etc.* Les expériences de JOULE sur le frottement ont été reprises en 1858 par FAVRE ($E = 413,2$) et par HIRN (E compris entre 409 et 450). Les recherches les plus soignées sont dues à ROWLAND (1879 à 1880) et ont été faites suivant une méthode analogue à celle que nous venons de décrire. L'appareil de ROWLAND est représenté par la figure 132. Le calorimètre est suspendu par un gros fil et ne forme qu'un tout avec la roue sur la jante de laquelle agissent les poids o et p , au moyen de deux cordons passant sur des poulies n . L'axe, muni d'un système compliqué d'ailettes, pénètre dans le calorimètre par en bas; il est mis en mouvement par un moteur à pétrole. Une vis sans fin sur l'axe fe actionne un chronoscope, qui enregistre le nombre de tours de l'axe; ce chronoscope enregistre en outre les instants, où la température du calorimètre atteint successivement des valeurs déterminées. Toutes les corrections, nécessaires pour ramener les indications du thermomètre à l'échelle absolue, etc., étaient effectuées avec le plus grand soin. Les poids p et o pesaient environ $7^{\text{kg}},5$; l'élévation de température atteignait 35° et pouvait s'élever jusqu'à 45° au bout d'une heure; ordinairement l'observation durait environ 40 minutes. La température initiale de l'eau n'était pas toujours la même; elle était parfois égale à 0° , parfois à 20° . Comme les instants, où les différentes températures

étaient atteintes, se trouvaient notés, on pouvait déterminer E en fonction de la température, c'est-à-dire déterminer le travail nécessaire pour élever de 1° la température de 1 kilogramme d'eau ; cette fonction E est évidemment identique à la capacité calorifique de l'eau en tant qu'elle dépend de la température. On a constaté que E décroît de 5° à 30° et se met ensuite à croître ; *ces expériences constituent donc une détermination très précise de l'influence de la température sur la capacité calorifique de l'eau.*

Nous ne citerons pas les nombres trouvés par ROWLAND et corrigés ensuite

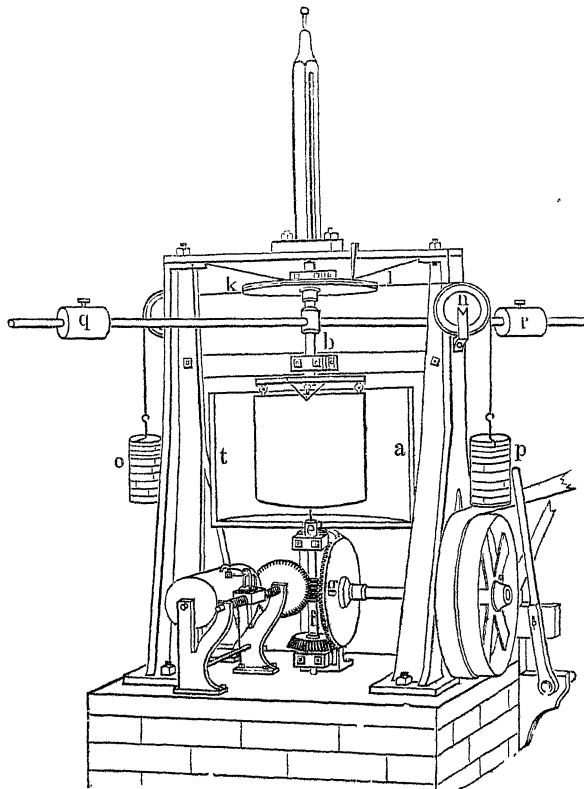


Fig. 132

par différents physiciens, car nous les avons déjà donnés aux pages 177 à 180. en même temps que les résultats des travaux de GRIFFITHS, CALLENDAR et BARNES, SCHUSTER et GANNON. Nous avons obtenu comme résultat final que la calorie de 17° à 18° est équivalente à 4,184 joules = 41,84 mégaergs et qu'elle est égale à la calorie moyenne entre 0° et 100°. GRAETZ a calculé e pour la calorie à 15° et a trouvé la valeur $e = 4,188$ joules, voir (5), page 415.

MICULESCU a fait ses mesures à peu près par la même méthode que MICHELSON. Cependant, la température du calorimètre immobile était maintenue constante au moyen d'un courant continu d'eau froide, qui entourait le calorimètre et emportait la chaleur formée. A l'aide de la vitesse d'écoule-

ment de l'eau et de son échauffement mesuré thermoélectriquement, on détermine la chaleur q formée dans le calorimètre. Le petit électromoteur, qui met en mouvement l'axe avec les ailettes, est mobile ; il tend à tourner en sens contraire et les deux poids s'opposent à ce mouvement, comme dans les expériences de ROWLAND et de JOULE. Le travail r se calcule par la formule (13) de la page 422. Pour Paris et pour une température comprise entre 10° et 13°, MICULESCU a trouvé

$$E = 426,84 \frac{\text{kilogrammètres}}{\text{gr. calor.}}$$

ROWLAND avait trouvé, pour Baltimore et pour la température de 11°,5, le nombre 428,2 ; la correction pour Paris est égale à — 0,4, de sorte qu'on obtient pour Paris 427,8 ; ce nombre ne diffère pas de plus de 0,25 % de celui de MICULESCU. GRAETZ, au moyen des observations de MICULESCU a calculé la valeur $e = 4,1811$ joules.

CRÉMIEU et RISPAÏL (1908) ont fait des expériences de frottement dans un calorimètre à glace (page 185), qui se trouvait dans un vase DEWAR à double paroi. Ils ont obtenu le nombre $e = 4,1851$ joules.

PULJUS a construit un appareil, qui permet de déterminer la grandeur E assez rapidement. Sur la petite roue d'une machine centrifuge (*fig.* 133), est claveté un axe muni d'un compteur de tours. Cet axe porte à sa partie supérieure un vase conique en acier, ouvert en haut, dans lequel est placé un autre récipient de même forme, fermé en haut et rempli de mercure. Une aiguille gh est fixée au couvercle de ce récipient, qui porte une ouverture traversée par un thermomètre t . De l'extrémité h de l'aiguille part un cordon, qui passe sur une poulie r ; ce cordon supporte un plateau S . L'échelle horizontale sous l'extrémité h sert à observer les mouvements de l'aiguille. Au moyen d'une manette, on fait tourner la grande roue, dans une direction telle que le vase k tende à imprimer au récipient qu'il renferme et à l'aiguille gh un mouvement de sens opposé à celui du mouvement des aiguilles d'une montre (en regardant l'appareil d'en haut). Sur le plateau S est posé un poids ; la vitesse de rotation de l'axe et du vase k est réglée de façon que l'extrémité h reste immobile. Le travail r du frottement est alors déterminé par la formule

$$r = 2n\pi p\rho,$$

dans laquelle n désigne le nombre de rotations de l'axe indiqué par le compteur, p le poids agissant sur l'extrémité h du cordon, ρ la distance du point d'application de la force p à l'axe de rotation. Plus exactement, il faudrait remplacer p par $p + p'$, où p' désigne le petit poids nécessaire pour vaincre le frottement de la roue r . La quantité de chaleur équivalente q est déterminée au moyen de l'accroissement de température des deux vases en acier et du mercure que contient l'un d'eux, une correction relative à la perte de chaleur par rayonnement et par conductibilité devant d'ailleurs être faite.

PULJUS a trouvé avec cet appareil $E = 426,6$; SAHL LKA a obtenu $E = 426,26$ avec un appareil légèrement modifié.

Des appareils de démonstration pour la détermination de l'équivalent mécanique de la chaleur ont aussi été construits par CHRISTIANSEN (1893), SLOTTE (1902), GRIMSEHL (1903), HEPSEL (1904), CALLENDAR (1905), SMIRNOW (1907) et KANN (1908).

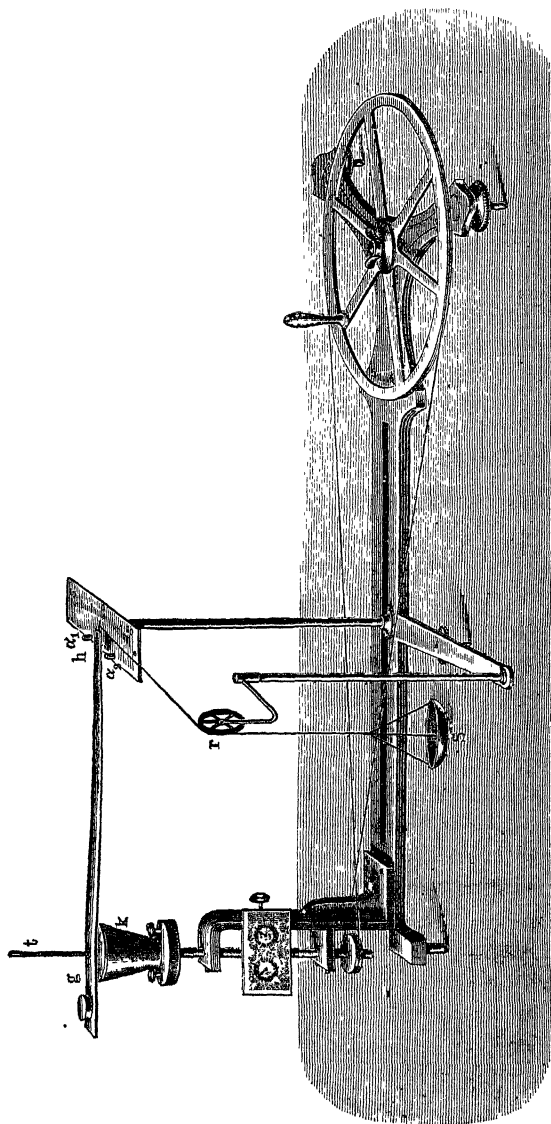


Fig. 133

La partie essentielle de l'appareil de GRIMSEHL est un cylindre horizontal en bois, qu'un poids (de 5 kg.) en tombant fait tourner autour de son axe. Dans une cavité conique du cylindre en bois, est enfoncé un vase conique en cuivre, maintenu au repos et relié avec un manomètre. L'échauffement du vase de cuivre dû au frottement se lit sur le manomètre. La hauteur de chute du poids est de 70^{cm} et le travail est par suite égal à 3^{kgm^t},5 ; la hauteur

d'ascension dans le manomètre est de 38^{mm} , ce qui correspond à un échauffement d'environ $1^{\circ},9$. La quantité de chaleur développée peut être déterminée, connaissant la capacité calorifique du vase

IV. MÉTHODE DU CHOC : EXPÉRIENCES DE HIRN. — Dans le choc de deux corps non élastiques, la plus grande partie de la force vive de ces corps disparaît : à sa place, apparaît une quantité de chaleur, qui lui est équivalente et par suite aussi au travail dépensé pour mettre les corps en mouvement. C'est sur ce fait qu'est basée la méthode de HIRN ; son appareil est représenté par la figure 134. A un tréteau en bois est suspendu un bloc de pierre M, pesant

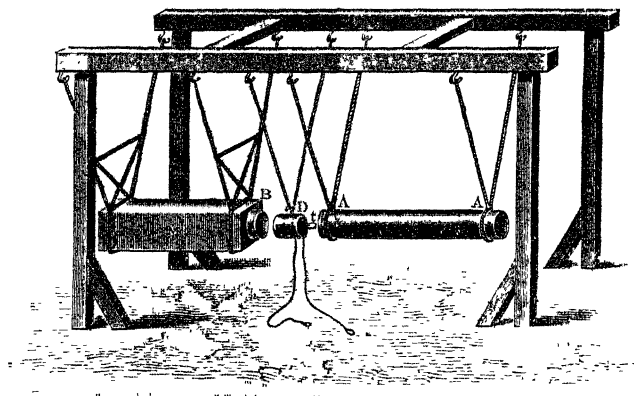


Fig. 134

941^{kg} et muni à son extrémité B d'un disque en fer ; le tréteau supporte encore un cylindre en fer AA (pesant 350^{kg}) et un cylindre en plomb D, suivant l'axe duquel est percé un canal non débouché, de sorte que, dans la position verticale, ce dernier cylindre représente un vase à paroi épaisse. Deux cordons (voir la figure) permettent de le suspendre dans la position verticale. On détermine, avant l'expérience, la température du cylindre D, au moyen d'un thermomètre t , qui est ensuite enlevé. On déplace alors le cylindre AA vers la droite, ce qui élève son centre de gravité d'une hauteur h , correspondant à une dépense de travail ph , si p est le poids du cylindre AA. On lâche ensuite le cylindre AA ; il heurte le cylindre en plomb D et continue encore à se mouvoir un peu en avant, son centre de gravité s'élevant de la petite hauteur h' ; en même temps, le bloc M de poids P se déplace aussi dans la même direction, ce qui correspond à une ascension h'' . Le travail r , qui se transforme en chaleur au moment du choc, est évidemment

$$r = p(h - h') - Ph''.$$

On avait, par exemple, dans une expérience de HIRN, $h = 1^{\text{m}},166$, $h' = 87^{\text{mm}}$, $h'' = 103^{\text{mm}}$, $p = 350^{\text{kg}}$, $P = 941^{\text{kg}}$. Le poids du cylindre en plomb était de $2^{\text{kg}},948$. Aussitôt après l'expérience, il est enlevé, suspendu dans la position verticale, et on y verse de l'eau, dont on prend la température au moyen d'un thermomètre. Si on observe suffisamment longtemps la température du cylindre qui se refroidit, on peut calculer la température de

ce cylindre immédiatement après le choc et en déduire la quantité de chaleur q dégagée dans ce choc. HIRN a trouvé ainsi

$$E = 425,2 \frac{\text{kilogrammètres}}{\text{gr. calor.}}$$

KOTURNITZKI (1905) a fait une étude théorique approfondie de cette méthode. RUBENS (1906) a construit un appareil simple reposant sur la méthode du choc. Il consiste en un tube de laiton fermé à ses deux extrémités, qui est rempli d'huile et dans lequel peut se mouvoir librement un cylindre de plomb. Le tube est fixé à un axe de rotation horizontal, perpendiculaire à sa direction longitudinale, et se tient au début verticalement, le cylindre de plomb se trouvant alors à sa partie inférieure. Par une rotation de 180° , le cylindre est amené à l'extrémité supérieure du tube et tombe ensuite lentement à travers l'huile. Cette manipulation est répétée plusieurs centaines de fois et l'échauffement est mesuré avec un thermomètre. Pour diminuer la perte de chaleur par rayonnement, le tube est entouré d'un autre tube de laiton poli et nickelé.

V. MÉTHODE DE LA COMPRESSION DES GAZ. — Dans la compression isothermique d'un gaz à la température t , du volume v_1 au volume v_2 et de la pression p_1 à la pression p_2 , $p_1 v_1$ étant égal à $p_2 v_2$, on dépense, comme nous l'avons vu (Tome I), le travail

$$(14) \quad r = p_2 v_2 \log \frac{p_2}{p_1}.$$

Si on exprime v_2 en mètres cubes, p_2 en kilogrammes par mètre carré de surface, on obtient r en kilogrammètres. La formule (14) sera établie de nouveau plus loin. Comme résultat du travail r , dépensé dans la compression

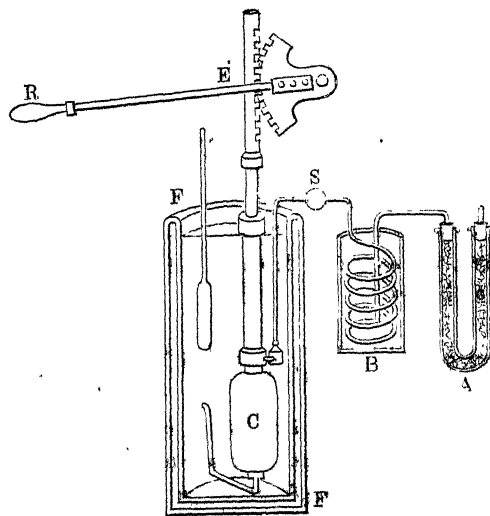


Fig. 135

du gaz, apparaît une quantité q de chaleur équivalente, qui se manifeste dans le gaz lui-même. JOULE a utilisé ce phénomène pour déterminer E , en calculant

r et en mesurant q . Son appareil est représenté par la figure 135. Dans le vase cylindrique en cuivre C, de l'air est comprimé, au moyen d'une pompe de compression mise en mouvement par un bras RE. L'air traverse d'abord des tubes desséchants A et un serpentin B, plongé dans un vase rempli d'eau, dont la température est mesurée au moyen d'un thermomètre. Le cylindre C se trouve dans un calorimètre rempli d'eau, dont la température est également mesurée à l'aide d'un thermomètre. Il suffisait d'environ 300 coups de pompe rapides, pour amener l'air dans C à une pression voisine de 22 atmosphères. On a alors, dans la formule (14), $p_2 = 22.10334^{\text{kg}}$ par mètre carré de surface; v_2 est égal à la capacité du vase C exprimée en mètres cubes, et on avait, dans les expériences de JOULE, $v_2 = 0,002232$; le travail r se détermine par suite au moyen de la formule

$$r = 22.10334.0,002232. \log 22.$$

La quantité de chaleur équivalente à ce travail s'obtient à l'aide de l'augmentation de température observée dans le calorimètre. JOULE a obtenu de cette manière, comme moyenne des résultats de ses expériences,

$$E = 797 \frac{\text{liv.-pieds}}{\text{calor. angl.}} = 436,1 \frac{\text{kilogrammètres}}{\text{gr. calor.}}.$$

L'élévation de température du calorimètre était égale à une fraction de degré FAHREHEIT, et on pouvait par suite considérer la compression du gaz comme isothermique et faire usage de la formule (14). JOULE a fait aussi des expériences inverses, en observant l'abaissement de température du calorimètre, dans l'échappement à l'air libre de l'air préalablement comprimé dans le cylindre C; r représente alors le travail de détente de l'air, effectué aux dépens de la chaleur du calorimètre. Diverses expériences, se distinguant par le degré de compression préalable du gaz, ont donné des résultats peu concordants entre eux : $E = 449,8 - 446,5 - 416,8$.

VI. MÉTHODE DES TUBES CAPILLAIRES. — Quand on fait traverser aux liquides des tubes capillaires, il faut dépenser un certain travail pour vaincre le frottement à l'intérieur des tubes, dans lesquels se dégage par suite une quantité de chaleur équivalente. JOULE élevait et abaissait, dans un calorimètre cylindrique et rempli d'eau, un piston traversé par un grand nombre de tubes verticaux capillaires. En mesurant le travail dépensé et l'échauffement du calorimètre, JOULE a obtenu

$$E = 770 \frac{\text{liv.-pieds}}{\text{calor. angl.}} = 424,6 \frac{\text{kilogrammètres}}{\text{gr. calor.}}.$$

Des expériences analogues dues à HIRN ont donné $E = 432,0$.

VII. MÉTHODE DE L'INDUCTION ÉLECTRODYNAMIQUE. — Lorsqu'un corps conducteur de l'électricité, par exemple un corps métallique, se meut dans un champ magnétique, c'est-à-dire dans un espace où agissent des forces magnétiques, des courants électriques prennent naissance dans ce corps, qui représentent une forme particulière d'énergie se transformant aussitôt en chaleur.

La source calorifique est ici le travail qu'il faut dépenser pour entretenir le mouvement du corps, c'est-à-dire pour vaincre ce qu'on appelle l'action mutuelle entre les courants électriques engendrés (induits) et le champ magnétique ; cette action mutuelle se traduit par une force, qui tend à déplacer le conducteur dans la direction *opposée* à celle de son mouvement réel. JOULE faisait tourner une bobine de fil fermée, enroulée sur un noyau en fer, dans un calorimètre placé entre les pôles d'un électro-aimant. Le travail était mesuré, comme dans les expériences sur le frottement (page 418, *fig.* 127), par la chute de poids qui donnaient à la bobine un mouvement de rotation. Après avoir fait une série de corrections sur lesquelles nous ne nous étendrons pas, JOULE a obtenu par cette méthode

$$E = 838 \frac{\text{liv.-pieds}}{\text{calor. angl.}} = 459,62 \frac{\text{kilogrammètres}}{\text{gr. calor.}}.$$

Ce nombre est très vraisemblablement le résultat de la *première détermination expérimentale de la grandeur E* (il a été publié pour la première fois le 21 août 1843).

Dans la suite, VIOLLE s'est servi de la même méthode : un disque de cuivre tournait dans le calorimètre entre les pôles d'un électro-aimant. Il a trouvé pour *E* des valeurs comprises entre 434.9 et 437.4. Des expériences récentes de d'ARSONVAL ont donné des nombres compris entre 421 et 427.

Nous mentionnerons aussi la méthode indiquée par L. WEBER (1895), dans laquelle on mesure la quantité de chaleur développée par un champ magnétique tournant dans un cylindre de cuivre. BAILLE et FÉRY (1898) ont proposé une méthode analogue.

VIII. MÉTHODE DE L'ÉCHAUFFEMENT DES CONDUCTEURS PAR UN COURANT ÉLECTRIQUE. — Quand un courant d'intensité *i* traverse pendant *t* secondes un conducteur de résistance *ρ*, les forces électriques effectuent dans ce conducteur un travail *r* égal à

$$(15) \quad r = i^2 \rho t \text{ joules} = i^2 \rho t \cdot 10^7 \text{ ergs},$$

si on exprime *i* en ampères et *ρ* en ohms. En plaçant le conducteur, dont la résistance *ρ* en ohms est exactement connue, dans un calorimètre, et en faisant passer dans ce conducteur pendant un temps déterminé *t* un courant électrique, dont on mesure l'intensité en ampères, on peut calculer le travail dépensé *r*. Le calorimètre indique la quantité de chaleur qui est équivalente à ce travail et permet ainsi de calculer *E*. Les premières déterminations par cette méthode ont été faites par QUINTUS ICIUS. Elles ont donné une valeur inexacte (*E* = 399,7), parce que la grandeur de l'ohm n'était pas encore connue à cette époque (1857) avec une précision suffisante.

JOULE a trouvé par la même méthode *E* = 429,4. Il s'est servi d'un thermomètre à mercure, a rapporté la calorie à 18°,6 et a pris pour l'ohm la valeur obtenue par la Commission de l'Association Britannique. En faisant les corrections nécessaires, c'est-à-dire en réduisant les indications du thermomètre à mercure à celles du thermomètre à air, et en admettant que la valeur de l'ohm prise par JOULE était les 0,9862 de la valeur de l'ohm actuel-

lement adoptée (résistance d'une colonne de mercure de 1 millimètre carré de section et de 1^m,063 de longueur à 0°), on obtient, comme valeur de E corrigée, $E = 424,95$, pour la température de 18°,6 et la latitude de Manchester.

D'autres déterminations ont été effectuées par H. WIEBER, JAHN, DIETERICH, GRIFFITHS, SCHUSTER et GANNON. La valeur de E trouvée par WIEBER, corrigée en tenant compte de la nouvelle définition de l'ohm, est égale à 422,33; elle est trop petite. La valeur obtenue par JAHN, corrigée de même, est égale à 430,00 (la calorie était rapportée à 16°).

DIETERICH (1888) a effectué des déterminations très soignées, en se servant comme JAHN du calorimètre à glace. Il a déterminé l'unité de chaleur d'après la quantité de glace fondue à 0°. Si on prend pour unité la capacité calorifique de l'eau à 0°, la calorie moyenne est égale à 1,0045. DIETERICH a trouvé à 0° pour Berlin

$$E = 429,4 \frac{\text{kilogrammètres}}{\text{gr. calor.}}$$

ou

$$E = 42,13 \frac{\text{mégaergs}}{\text{pet. calor.}} = 4,213 \frac{\text{joules}}{\text{pet. calor.}}$$

DIETERICH a renouvelé plus tard ses mesures (1905) avec de meilleurs moyens et a trouvé, pour la calorie à 11°,5, la valeur $e = 4,1925$ joules, et, pour la calorie à 15° (GRAETZ), $e = 4,1938$ joules.

Les déterminations les plus précises obtenues par cette méthode ont été faites par GRIFFITHS (1893) et par SCHUSTER et GANNON (1895); les recherches de GRIFFITHS ont duré 5 ans. Il a rapporté la calorie à 15° et a trouvé, pour la latitude de Greenwich ($g = 981,17$),

$$E = 427,88 \frac{\text{kilogrammètres}}{\text{gr. calor.}}$$

Nous avons déjà parlé de ces travaux à la page 183. GRAETZ a trouvé, au moyen des mesures de GRIFFITHS, pour la calorie à 15°, $e = 4,1856$ joules. Comme valeur moyenne des meilleures mesures faites jusqu'en 1906, GRAETZ a obtenu, pour la calorie à 15°, la valeur

$$e = 4,1861 \text{ joules.}$$

L'erreur ne doit pas être supérieure à 0,1 ou 0,2 %.

Une détermination précise a été faite encore plus tard par BARNES (1909), qui a donné $e = 4,1842$ joules.

FAVRE et SILBERMANN ont trouvé $E = 444,2$, en comparant le travail r , obtenu par la formule (15), à la chaleur correspondant aux réactions chimiques dans un élément de pile. Il n'est pas possible d'obtenir des résultats certains par cette méthode.

IX. MÉTHODE DE L'EXTENSION DES FILS. — Lorsqu'on soumet un fil métal-

lique à une extension brusque, sa température diminue. Nous verrons dans la suite quelle est la théorie de ce phénomène et nous établirons une formule, qui détermine l'abaissement de température. EDLUND a fait une série d'expériences basées sur ce phénomène, qui ont confirmé d'une façon remarquable la loi de l'équivalence du travail et de la chaleur ; elles conviennent moins

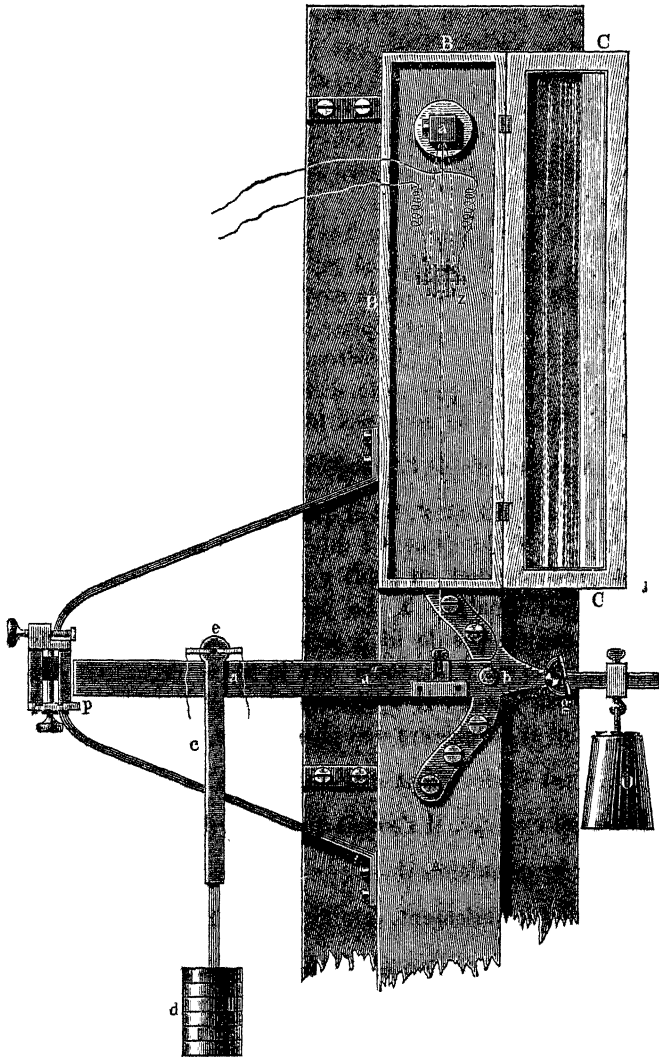


Fig. 136

pour la détermination de E , bien qu'EDLUND ait aussi calculé la valeur de cette grandeur.

L'appareil d'EDLUND est représenté par la figure 136. Le fil destiné à l'expérience est tendu verticalement dans une armoire, dont la porte est représentée ouverte. L'extrémité inférieure f du fil est attachée à un levier pgh ; l'extrémité p du levier se trouve un peu au-dessus d'une saillie fixe qui arrête sa

chute. Le long du levier se déplace la roue e , qui supporte le poids d ; deux cordons permettent de déplacer à distance le poids d , de sa position initiale (en a'') vers l'extrémité p du levier et inversement. L'axe de rotation du levier se trouve en g ; quand le poids d occupe sa position initiale, le levier est équilibré par le contrepoids O , de sorte que l'effort de tension dans le fil est nul. Le fil est attaché au levier en f , au moyen d'une goupille; lorsqu'on retire cette goupille, le fil devient libre. Les variations de température du fil sont mesurées au moyen d'un couple thermo-électrique représenté sur la figure, que nous ne décrirons pas. De ce dernier partent deux fils allant à un galvanomètre, dont les déviations sont lues par la méthode spéculaire. On peut prendre ces déviations comme mesure de la quantité de chaleur dégagée ou disparue dans le fil.

L'équivalence de la chaleur et du travail est démontrée par les expériences suivantes : 1. Le poids d est déplacé rapidement de a'' en p ; à l'abaissement de température du fil, correspond la déviation u (en divisions de l'échelle du galvanomètre. 2. Le poids d est déplacé de p en a'' ; à l'accroissement de température ainsi produit dans le fil, correspond la déviation u' . Théoriquement, on devrait avoir $u' = u$; par suite d'erreurs d'observation inévitables, on obtient des nombres qui ne sont pas tout à fait concordants et on prend $\frac{1}{2}(u + u')$, comme mesure de l'échauffement du fil dû à sa contraction, quand on déplace le poids d de p en a'' . Le fil effectue alors un travail r , égal au produit du poids p par l'allongement λ du fil; on a donc $r = p\lambda$. Mais l'allongement λ est proportionnel au poids p et, par suite, $r = cp^2$, où c est un facteur de proportionnalité. 3. Le poids d est déplacé vers l'extrémité p du levier; aussitôt que le fil a pris la température de l'air ambiant, on retire la goupille en f , de sorte que le fil se raccourcit brusquement, sans effectuer aucun travail. Il s'échauffe ainsi plus fortement que dans la seconde expérience et on observe une plus grande déviation U . La différence $U - \frac{1}{2}(u + u')$ est évidemment une mesure de la chaleur employée pour effectuer le travail $r = cp^2$. Il s'ensuit que, pour des valeurs de p différentes, le rapport entre les grandeurs $U - \frac{1}{2}(u + u')$ et p^2 doit être constant, ce qui est confirmé expérimentalement, comme le montre le tableau suivant :

p	u	u'	U	$U - \frac{1}{2}(u + u')$ p^2
11,848	46,5	46,0	96,5	0,66
6,065	29,3	27,1	41,6	0,67
8,393	33,9	33,2	54,5	0,61
10,242	42,2	42,2	74,0	0,68
10,758	56,0	54,7	116,0	0,70

L'équivalence entre la chaleur et le travail se trouve donc ainsi confirmée dans ce phénomène très complexe.

Dans un travail plus récent, EDLUND a réussi à déterminer la variation vraie de la température du fil et par suite aussi la quantité de chaleur dégagée ou disparue dans le fil. Connaissant l'allongement λ du fil, il a déterminé le travail r et a pu alors calculer E . Des fils de différentes substances ont donné

Argent : $E = 444$, Cuivre : $E = 430$, Laiton : $E = 428 \frac{\text{kilogrammètres}}{\text{gr. calor.}}$.

Ces résultats peuvent être considérés comme excellents, si on tient compte de la difficulté de mesurer les très faibles variations de température du fil.

X. MÉTHODE OÙ LA CHALEUR EST DÉPENSÉE POUR PRODUIRE LE TRAVAIL. — HIRN a fait une détermination remarquable de la perte de chaleur, qui accompagne la production du travail dans le cylindre d'une machine à vapeur. En étudiant des machines d'une puissance de 100 chevaux et plus, HIRN a évalué le travail r qu'elles effectuent à l'aide d'un dispositif connu sous le nom d'indicateur de WATT. Pour trouver la quantité de chaleur q dépensée pour ce travail, il a déterminé la quantité de chaleur Q reçue par la vapeur dans la chaudière, la quantité q_1 perdue par rayonnement et par conduction et la quantité q_2 cédée au condenseur. Dans ces circonstances, on a $q = Q - q_1 - q_2$. Une méthode aussi compliquée ne pouvait donner des résultats exacts. HIRN a obtenu, comme moyenne de toutes ses déterminations, $E = 398$; CLAUSIUS a trouvé le nombre $E = 413$, comme moyenne d'une partie des résultats des observations que HIRN a publiées. Les expériences de SCHROTER ont montré qu'avec les moyens actuels, on peut obtenir des valeurs plus exactes de E , en se servant de *machines frigorifiques*, dans lesquelles la différence entre la chaleur Q cédée au condenseur et la chaleur Q' enlevée au corps à refroidir (réfrigérant) doit être équivalente au travail réalisé.

4 Expressions de la forme $Xdx + Ydy$, où X et Y sont des fonctions des variables indépendantes x et y . — On rencontre constamment dans la Thermodynamique, des expressions de la forme $Xdx + Ydy$ et plus généralement $\sum X_i dx_i$, dans lesquelles X et Y ou les X_i sont des fonctions des variables indépendantes x et y ou x_i . Les méprises que l'on peut commettre et qui effectivement se sont produites, à l'égard du sens et des propriétés que possèdent ces expressions, ont conduit CLAUSIUS à faire précéder l'édition complète de ses travaux d'un chapitre particulier sur ces formes différentielles. Nous suivrons cet exemple, en nous bornant, pour simplifier, au cas de deux variables indépendantes.

Soient x et y deux variables indépendantes, dx et dy leurs accroissements infiniment petits, X et Y deux fonctions de x et y . On doit distinguer deux sortes d'expressions différentielles de la forme $Xdx + Ydy$.

A. DIFFÉRENTIELLE TOTALE OU EXACTE D'UNE FONCTION DE DEUX VARIABLES INDÉPENDANTES. — Supposons qu'une certaine grandeur z soit une fonction uniforme de deux variables indépendantes x et y , que nous écrirons $z = f(x, y)$. Prenons dans un plan des axes de coordonnées et les grandeurs

x et y comme valeurs numériques des coordonnées des points de ce plan. A chaque point C (fig. 137) du plan correspondent des valeurs déterminées pour x et y , et par suite aussi une valeur déterminée pour z , de sorte qu'on

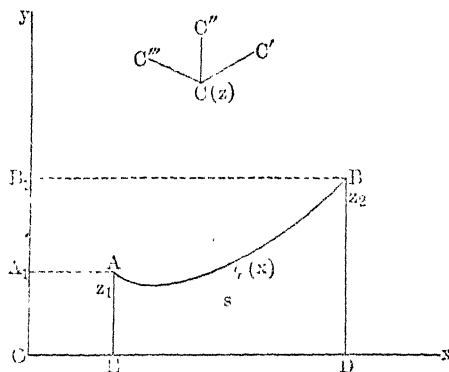


Fig. 137

peut parler des *valeurs de la grandeur z aux différents points du plan*. Ecrivons la différentielle totale ou exacte dz sous la forme suivante :

$$(16) \quad dz = Xdx + Ydy;$$

puisque $X = \frac{\partial z}{\partial x}$, $Y = \frac{\partial z}{\partial y}$, $\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}$, on voit que X et Y sont deux fonctions de x et y , qui doivent satisfaire à la condition

$$(16, a) \quad \frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x}.$$

A chaque déplacement infiniment petit CC' dans le plan, correspond une valeur déterminée dz , égale à la différence des valeurs de la grandeur z pour les points C et C' . La grandeur dz dépend des quatre grandeurs x , y , dx et dy , dont les deux premières sont les coordonnées de l'origine de la ligne CC' et les deux autres les projections de cette ligne sur les axes. A des lignes CC' , CC'' , CC''' , etc., différemment dirigées correspondent les mêmes x et y , mais des dx et dy différents et par suite aussi des dz différents. Supposons que la grandeur z ait aux points A et B les valeurs respectives z_1 et z_2 ; réunissons ces points par une courbe quelconque et imaginons cette courbe décomposée en éléments linéaires infiniment petits. A chaque élément correspond une valeur déterminée de la grandeur dz . Faisons la somme de ces grandeurs dz , pour tous les éléments de la courbe AB , et désignons-la symboliquement par

$$\Omega = \int_A^B dz = \int_A^B (Xdx + Ydy).$$

Quelle que soit la courbe AB , la valeur de cette *intégrale curviligne* est toujours égale à

$$(17) \quad \Omega = \int_A^B dz = \int_A^B (Xdx + Ydy) = z_2 - z_1 = f(x_2, y_2) - f(x_1, y_1),$$

c'est-à-dire qu'elle est égale à la différence des valeurs de la grandeur z aux points extrêmes B et A.

La valeur de l'intégrale $\int_A^B dz$ est indépendante du chemin suivant lequel on passe du point A au point B.

Pour calculer effectivement l'intégrale curviligne Ω , nous devons prendre l'équation $y = \varphi(x)$ de la courbe AB, remplacer y par $\varphi(x)$ dans X et Y , et poser en outre $dy = \varphi'(x)dx$: Ω prend alors la forme

$$(18) \quad \Omega = \int_{x_1}^{x_2} F(x) dx = f(x_2, y_2) - f(x_1, y_1) = f[x_2, \varphi(x_2)] - f[x_1, \varphi(x_1)],$$

où x_1 et x_2 sont les abscisses des points A et B. L'intégrale Ω est bien indépendante, comme on le voit, de la forme de la fonction $\varphi(x)$; cette dernière n'est pas d'ailleurs tout à fait arbitraire, puisque la courbe $y = \varphi(x)$ doit passer par les points A et B, de sorte que $\varphi(x_1)$ et $\varphi(x_2)$ ont toujours les mêmes valeurs, égales respectivement aux ordonnées des points A et B.

Il est évident, d'après ce qui précède, que l'on a le long d'un contour fermé

$$(19) \quad \oint dz = \oint (Xdx + Ydy) = 0.$$

B. EXPRESSION DIFFÉRENTIELLE QUELCONQUE DE LA FORME $Xdx + Ydy$. — Prenons maintenant deux fonctions uniformes X et Y tout à fait quelconques des deux variables indépendantes x et y , et formons l'expression $Xdx + Ydy$; elle représente une grandeur infiniment petite que nous pouvons désigner symboliquement par dz , de sorte que nous écrirons l'égalité

$$(20) \quad dz = Xdx + Ydy,$$

analogue à (16).

Comme les fonctions X et Y sont choisies d'une manière quelconque, on a en général

$$(21) \quad \frac{\partial X}{\partial y} > \frac{\partial Y}{\partial x}.$$

La différence entre (16) et (20) réside d'abord en ce que, dans le cas actuel, il n'existe pas de fonction z des variables indépendantes x et y , car si z était une telle fonction et l'expression (20) sa différentielle, au lieu de (21) nous aurions forcément l'égalité (16, a). S'il n'existe pas de fonction z des variables indépendantes x et y , on ne peut parler de valeur z en un point du plan dont les coordonnées sont x et y . Au contraire, à chaque ligne infiniment courte CC' tracée dans le plan, correspond une valeur déterminée de la grandeur infiniment petite dz ; en effet, les coordonnées x et y de l'origine de la ligne CC' déterminent, comme précédemment, les grandeurs X et Y , et les projections sur les axes du segment infiniment petit CC' sont égales à dx et dy , de sorte que dz est bien déterminé, quand la position dans le plan, la direction et la longueur de la ligne CC' sont données.

Partageons encore en éléments linéaires, une courbe quelconque AB qui réunit les deux points A et B; à chaque élément correspond une valeur déterminée de la grandeur dz . La somme Ω de ces valeurs est une certaine grandeur que nous pouvons désigner par z :

$$(22) \quad \Omega = \int_A^B dz = \int_A^B (Xdx + Ydy) = z.$$

Pour calculer la valeur z de cette *intégrale curviligne*, nous devons, comme précédemment, introduire $y = \varphi(x)$ dans X et Y , et $\varphi'(x)dx$ au lieu de dy , $y = \varphi(x)$ étant l'équation de la courbe AB. L'intégrale Ω prend alors la forme

$$(23) \quad \Omega = \int_{x_1}^{x_2} F(x)dx = z,$$

analogue à (18).

Mais il y a ici une différence essentielle; la valeur de cette *intégrale curviligne* dépend maintenant de la forme de la courbe qui réunit les points A et B, c'est-à-dire de la fonction $y = \varphi(x)$. Il s'ensuit que l'intégrale Ω , prise le long d'une ligne fermée, a en général une valeur z_0 qui n'est pas nulle :

$$(24) \quad \int dz = \int (Xdx + Ydy) = z_0 \neq 0.$$

Il n'est pas inutile d'expliquer ce qui précède sur un cas particulier, en prenant par exemple d'abord $z = xy^2$, $dz = y^2dx + 2xydy$. Considérons les

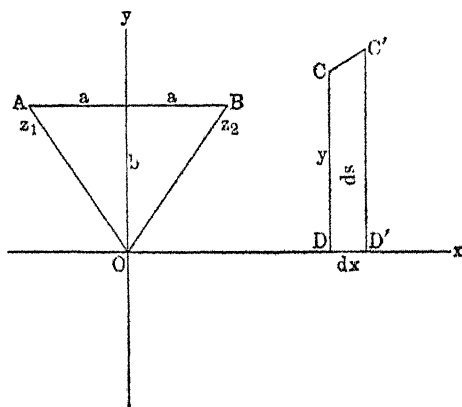


Fig. 138

points A et B (fig. 138) de coordonnées $(-a, b)$ et $(+a, b)$; on a en ces points $z_1 = -ab^2$, $z_2 = ab^2$ et par conséquent pour toute courbe qui réunit A et B, on doit avoir $\Omega = 2ab^2$. Nous conseillons de vérifier ceci pour la droite AB ($y = b$, $dy = 0$) et pour la ligne brisée AOB; cette dernière est composée des deux lignes AO et OB, dont les équations sont $y = \pm \frac{b}{a}x$. Pour

toute courbe $y = \varphi(x)$ passant par A et B, on a $dz = d \{ x [\varphi(x)]^2 \}$, de sorte que

$$\Omega = x_2 [\varphi(x_2)]^2 - x_1 [\varphi(x_1)]^2 = x_2 y_2^2 - x_1 y_1^2 = 2ab^2.$$

Supprimons maintenant le facteur 2 dans le second membre de l'expression dz ; nous obtenons la forme différentielle $dz = y^2 dx + xy dy$, qui ne représente déjà plus la différentielle totale d'une fonction des grandeurs x et y . On peut voir facilement que l'intégrale Ω , prise suivant la droite AB, est égale à $2ab^2$, tandis que prise suivant la ligne brisée AOB elle est égale à $\frac{4}{3} ab^2$; l'intégrale évaluée suivant le contour fermé ABOA est donc égale à $\frac{2}{3} ab^2$.

On rencontre constamment en mathématique des expressions de la forme (20) et nous n'avons généralisé que des exemples bien connus de tous, dont le plus simple est l'expression d'un élément d'aire $ds = ydx$. Il n'existe ici aucune grandeur s fonction de x et y , et parler de la valeur de s en un point donné n'aurait par suite absolument aucun sens. Au contraire, à chaque élément linéaire CC' (fig. 138) correspond un ds déterminé, qui a une signification géométrique simple; il est égal à la surface $CC'D'D$. L'intégrale

$\Omega = \int_A^B y dx = s$ est égale à l'aire ABDE (fig. 137); sa grandeur dépend de la forme de la courbe qui joint les points A et B. L'intégrale suivant un contour fermé n'est pas nulle; elle est égale à l'aire limitée par ce contour.

L'expression $dz = ydx + xdy = d(xy)$, qui est la différentielle de la fonction $z = xy$, a un tout autre caractère. A chaque point (x, y) correspond un z déterminé, qui a une signification géométrique simple. En A (fig. 137), $z_1 = x_1 y_1 = \text{aire } A_1 AEOA_1$; en B, $z_2 = x_2 y_2 = \text{aire } B_1 BDOB_1$. L'intégrale

$$\Omega = \int_A^B dz = \int_A^B (ydx + xdy) = \text{aire } B_1 BDEAA_1 B_1$$

est indépendante de la forme de la courbe suivant laquelle on parvient de A en B; l'intégrale le long d'une courbe fermée est nulle.

Les considérations précédentes se rattachent à un théorème de GREEN qui donne la transformation d'une intégrale curviligne en une intégrale double. Nous allons présenter sur ce théorème quelques remarques dues à G. DARBOUX, qui font bien saisir la raison de cette transformation si curieuse et si importante pour la Physique. Considérons une portion d'aire à connexion simple, limitée par un contour $AA'BB'$ (fig. 139), et soit $\int (Xdx + Ydy)$ une intégrale relative à ce contour, que l'on supposera parcouru dans le sens de la flèche; supposons que les fonctions X et Y de x et y restent finies, uniformes et continues et qu'elles admettent des dérivées pour tous les points à l'intérieur du contour. Le théorème de GREEN nous apprend que l'intégrale simple précédente peut être remplacée par une intégrale double relative à toute l'aire limitée par ce contour. On arrive à ce résultat de la manière très naturelle suivante.

Le caractère essentiel d'une intégrale double, d'une fonction de surface, est évidemment le suivant : si l'on décompose l'aire considérée en deux ou plusieurs parties, l'intégrale totale est la somme de celles qui sont relatives à ces diverses parties. Or il est aisé de voir que cette propriété appartient à notre intégrale curviligne ; car si l'on divise l'aire en deux parties par la ligne AHB , l'intégrale relative au contour primitif $A'VB'B'$ est la somme des intégrales relatives aux deux contours partiels $AA'BHA$, $AHBB'A$ que l'on peut former avec AB . En continuant ainsi à effectuer des divisions et à décomposer les contours, on verra que l'intégrale primitive peut être remplacée par la somme

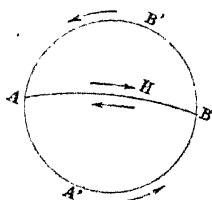


Fig. 139

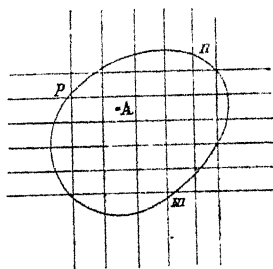


Fig. 140

des intégrales relatives à des contours infiniment petits, parcourus dans le même sens que le contour primitif. Or il est très aisé de montrer que de telles intégrales curvilignes sont proportionnelles à l'aire du contour auquel elles se rapportent.

Considérons, en effet, un contour infiniment petit *map* (fig. 140), et le système de mailles que forment en se croisant dans son intérieur les lignes coordonnées de DESCARTES. Alors les coordonnées x et y varieront infiniment peu dans l'intérieur du contour, et, si x_0, y_0 désignent les valeurs de ces coordonnées pour un point A de l'intérieur, les différences $x - x_0, y - y_0$ seront infiniment petites pour tous les points à l'intérieur du contour. C'est ce qui n'aurait pas lieu si l'on employait, par exemple, des coordonnées polaires ayant leur pôle en A ; ω désignant l'angle polaire, cette coordonnée prendrait toutes les valeurs possibles à l'intérieur du contour.

Puisque les différences $x - x_0, y - y_0$ sont infiniment petites, on pourra développer X et Y par la série de TAYLOR. On aura

$$\begin{aligned} X &= X_0 + \left(\frac{\partial X}{\partial x} \right)_0 (x - x_0) + \left(\frac{\partial X}{\partial y} \right)_0 (y - y_0) + \dots, \\ Y &= Y_0 + \left(\frac{\partial Y}{\partial x} \right)_0 (x - x_0) + \left(\frac{\partial Y}{\partial y} \right)_0 (y - y_0) + \dots, \end{aligned}$$

L'indice 0 indiquant les valeurs des fonctions pour le point A . Par conséquent, on aura

$$\begin{aligned} \int (X dx + Y dy) &= X_0 \int dx + \left(\frac{\partial X}{\partial x} \right)_0 \int (x - x_0) dx + \left(\frac{\partial X}{\partial y} \right)_0 \int (y - y_0) dx \\ &+ Y_0 \int dy + \left(\frac{\partial Y}{\partial x} \right)_0 \int (x - x_0) dy + \left(\frac{\partial Y}{\partial y} \right)_0 \int (y - y_0) dy + \dots, \end{aligned}$$

les termes non écrits n'ayant, on le reconnaîtra aisément, aucune influence sur le résultat final, parce qu'ils sont infiniment petits par rapport à l'aire comprise à l'intérieur du contour.

La première, la deuxième, la quatrième et la sixième intégrales de la formule précédente sont évidemment nulles quand on les étend à tout le contour. Il nous reste donc à examiner seulement les deux termes

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_0 \int (y - y_0) dx, \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_0 \int (x - x_0) dy.$$

Or, on a

$$\int (x - x_0) dy = - \int (y - y_0) dx = \iint dx dy,$$

l'intégrale double étant étendue à toute l'aire limitée par le contour. On peut donc écrire

$$\int (Xdx + Ydy) = \left(\frac{\partial Y}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial y}\right)_0 \iint dx dy.$$

Il suit de là que l'intégrale curviligne primitive peut être remplacée par l'intégrale double dont l'élément est le second terme de la formule précédente, et l'on a

$$\int (Xdx + Ydy) = \iint \left(\frac{\partial Y}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial y}\right) dx dy.$$

C'est la formule de GREEN.

Nous avons montré précédemment que la relation (16, a)

$$\frac{\partial Y}{\partial x} = \frac{\partial X}{\partial y}$$

est une condition suffisante pour que l'intégrale curviligne

$$\int (Xdx + Ydy),$$

prise le long d'un contour fermé quelconque situé dans une région S, soit nulle. Il résulte immédiatement de la formule de GREEN que la même relation est une condition nécessaire. En effet, si $\frac{\partial Y}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial y}$ n'est pas identiquement nul dans la région S, comme c'est une fonction continue, on pourra toujours trouver une région s assez petite pour que le signe soit constant dans s; il est clair que l'intégrale curviligne prise le long du contour de s ne pourra être nulle, d'après la formule de GREEN. Si la condition (16, a) est vérifiée identiquement, deux chemins L, L' ayant les mêmes extrémités A, B, et ne se croisant pas entre ces extrémités, donnent la même valeur pour l'intégrale

au cas où $p = \text{const.}$, c'est-à-dire au cas où v et t varient, la pression extérieure restant constante. Remplaçons dv par sa valeur dans la seconde égalité et divisons par dt , il vient

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p = - \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v,$$

ou

$$(27) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_v = -1,$$

formule facile à retenir et qui n'aurait pas de sens, si on supprimait les parenthèses et les indices. En introduisant les dérivées (26), nous obtenons

$$(28) \quad \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_v} = -1.$$

Les dérivées (26), qui sont liées par la relation (28), ont une signification physique déterminée; on a

$$(29) \quad \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p = \alpha v_0, \quad \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t = -\beta v, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v = \gamma p_0,$$

α désignant le coefficient de dilatation thermique, voir (18), page 16, β le coefficient de compressibilité (Tome I) et γ le coefficient thermique de pression, voir (50), page 138. En portant les valeurs (29) dans (28), il vient

$$(30) \quad \alpha v_0 = \beta \gamma v p_0,$$

relation qui lie, pour tous les corps, les trois coefficients α , β et γ . Ainsi, pour le mercure à 0° ($v = v_0$) et sous la pression de 760^{mm}, on a $\alpha = 0,00018$, $\beta = 0,00003$, en prenant pour unité de pression la pression d'une atmosphère. La formule (30) donne $\gamma = \alpha : \beta = 60$; cela veut dire que si on chauffe du mercure de 0° à 1° sous volume constant, la pression extérieure doit atteindre 60 atmosphères environ.

Nous avons déjà établi la formule (30), par un procédé élémentaire, dans le Tome I; dans cette formule, p_0 désigne la pression à 0° sous le volume v , et v_0 le volume à 0° sous la pression p , de sorte que, pour les gaz parfaits, on a l'équation $p v_0 = p_0 v$.

On doit s'habituer à considérer toutes les grandeurs que l'on rencontre dans l'étude thermodynamique d'un corps, et même leurs dérivées, comme des fonctions d'état, c'est-à-dire comme des fonctions de deux grandeurs quelconques définissant l'état du corps. Nous venons de voir, par exemple, que αv_0 est égal à la dérivée par rapport à t d'une fonction de p et t ; αv_0 se présente donc immédiatement comme une fonction de p et t . Mais on doit aller plus loin; α est aussi une fonction d'état, ainsi que toutes les grandeurs qui entrent dans l'équation (30), laquelle lie entre elles six fonctions d'état ou six fonctions des deux variables x et y .

On peut prendre pour x et y deux quelconques des trois grandeurs v , p , t . Les différentes dérivées d'une fonction d'état quelconque z sont alors liées entre elles par diverses relations très faciles à établir. Supposons, par exemple, que l'on ait pris d'abord $x = v$, $y = t$, et ensuite $x = p$, $y = t$; nous avons pour dz les deux expressions

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial v}\right)_t dv + \left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_v dt = \left(\frac{\partial z}{\partial p}\right)_t dp + \left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_p dt.$$

Si on remplace dv , dans la première expression, par $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t dp + \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p dt$, et si on égale les coefficients de dt dans les deux expressions de dz , on obtient la relation

$$(30, a) \quad \left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_p = \left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_v + \left(\frac{\partial z}{\partial p}\right)_t \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p.$$

Nous allons généraliser ces considérations, qui se présentent si fréquemment dans la Thermodynamique. Nous avons supposé jusqu'ici que nous avions affaire à un seul corps homogène, plus exactement à l'unité de poids d'une substance chimiquement et physiquement homogène. L'état d'un tel corps est en général défini par les valeurs numériques de deux variables indépendantes x et y . Nous entendrons par *système de corps*, ou simplement par *système*, l'ensemble de plusieurs corps ou de plusieurs substances, prises en quantités relatives quelconques et pouvant exercer l'une sur l'autre différentes actions physiques et chimiques. L'état d'un tel système est en général déterminé par un plus grand nombre de variables ou *paramètres* indépendants x_1, x_2, \dots, x_n . Soient dy_1, dy_2, \dots, dy_m les variations de certaines autres grandeurs associées au système, ces variations étant complètement déterminées quand les valeurs de x_1, x_2, \dots, x_n et leurs variations dx_1, dx_2, \dots, dx_n sont connues. Il n'est pas nécessaire que les quantités dy_1, dy_2, \dots, dy_m soient les différentielles totales ou exactes de fonctions y_1, y_2, \dots, y_m des paramètres.

Nous appellerons *coefficient différentiel* le quotient $\frac{dy_1}{dx_1}$ calculé en supposant que $n - 1$ variables restent constantes. Les dérivées partielles ordinaires $\frac{\partial y_1}{\partial x_1}$ sont définies par la condition que les $n - 1$ autres variables indépendantes x_2, x_3, \dots, x_n sont constantes; mais il est possible de calculer un coefficient différentiel $\frac{dy_1}{dx_1}$ aussi bien sous cette condition qu'en supposant que dy_2, dy_3, \dots, dy_n s'annulent (si les dy_i sont en nombre égal ou inférieur à n), ou que quelques-uns des dy_i et quelques-uns des dx_i en nombre égal à $n - 1$ s'annulent. Si $r - 1$ des grandeurs dy_2, \dots, dy_m sont égalées à zéro, alors $n - r - 1$ des variables x_1, x_2, \dots, x_n doivent être supposées constantes et, d'accord avec la notation que nous avons adoptée précédemment, le coefficient différentiel $\frac{dy_1}{dx_1}$ peut être écrit sous la forme

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1}\right)_{y_2, y_3, \dots, y_m, x_{r+1}, x_{r+2}, \dots, x_n}$$

rons avec nos notations antérieures par x et y , et où il existe un nombre quelconque de variables dépendantes ξ , η , ζ ,... Les formules de transformation sont alors les suivantes :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \xi}{\partial x}\right)_y &= \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial \xi}\right)_y} = \frac{\partial \xi}{\partial x}, \\ \left(\frac{\partial \xi}{\partial \eta}\right)_x &= \frac{1}{\left(\frac{\partial \eta}{\partial \xi}\right)_x} = \frac{\frac{\partial \xi}{\partial \eta}}{\frac{\partial \eta}{\partial \xi}}, \\ \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_\xi &= \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_\xi} = -\frac{\frac{\partial \xi}{\partial y}}{\frac{\partial \xi}{\partial x}}, \\ \left(\frac{\partial \xi}{\partial x}\right)_\eta &= \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial \xi}\right)_\eta} = \frac{\frac{\partial (\xi, \eta)}{\partial (x, y)}}{\frac{\partial \eta}{\partial \xi}} = \frac{\frac{\partial \xi}{\partial x} \frac{\partial \eta}{\partial y} - \frac{\partial \xi}{\partial y} \frac{\partial \eta}{\partial x}}{\frac{\partial \eta}{\partial \xi}}, \\ \left(\frac{\partial \xi}{\partial \eta}\right)_\zeta &= \frac{1}{\left(\frac{\partial \eta}{\partial \xi}\right)_\zeta} = \frac{\frac{\partial (\xi, \zeta)}{\partial (\eta, \zeta)}}{\frac{\partial (x, y)}{\partial (\eta, \zeta)}} = \frac{\frac{\partial \xi}{\partial \eta} \frac{\partial \zeta}{\partial y} - \frac{\partial \xi}{\partial y} \frac{\partial \zeta}{\partial \eta}}{\frac{\partial \eta}{\partial \xi} \frac{\partial \zeta}{\partial x} - \frac{\partial \eta}{\partial x} \frac{\partial \zeta}{\partial \eta}}. \end{aligned}$$

Les trois premières sont les formules ordinaires du calcul différentiel, et la cinquième peut être déduite de la quatrième en divisant $\left(\frac{\partial \xi}{\partial x}\right)_\zeta$ par $\left(\frac{\partial \eta}{\partial x}\right)_\zeta$. La quatrième est en général démontrée de la manière suivante. Soit $x = f(\xi, \eta)$, $y = \varphi(\xi, \eta)$, et considérons le parallélogramme curviligne limité par les courbes

$$f(\xi, \eta) = x, \quad f(\xi, \eta) = x + dx, \quad \varphi(\xi, \eta) = y, \quad \varphi(\xi, \eta) = y + dy.$$

Si les coordonnées des sommets de ce parallélogramme sont respectivement (ξ_1, η_1) , (ξ_2, η_2) , (ξ_3, η_3) , (ξ_4, η_4) , nous avons

$$\xi_2 = \xi_1 + \frac{\partial \xi}{\partial y} dy, \quad \xi_3 = \xi_1 + \frac{\partial \xi}{\partial x} dx + \frac{\partial \xi}{\partial y} dy, \quad \xi_4 = \xi_1 + \frac{\partial \xi}{\partial x} dx,$$

avec des formules analogues pour η_2, η_3, η_4 . L'aire du parallélogramme est

$$(\xi_4 - \xi_1)(\eta_3 - \eta_1) - (\xi_2 - \xi_1)(\eta_4 - \eta_1) = \left(\frac{\partial \xi}{\partial x} \frac{\partial \eta}{\partial y} - \frac{\partial \eta}{\partial x} \frac{\partial \xi}{\partial y}\right) dx dy.$$

Cela posé, si nous voulons exprimer $\left(\frac{\partial \xi}{\partial x}\right)_\eta$ par exemple, remarquons que $\left(\frac{\partial \xi}{\partial x}\right)_\eta dx$ est la longueur du segment parallèle à l'axe des ξ , passant par le point (ξ_1, η_1) et compris entre les courbes $f(\xi, \eta) = x$ et $f(\xi, \eta) = x + dx$.

D'autre part, la distance du point (ξ_2, η_2) à ce segment est $\left(\frac{\partial \eta}{\partial y}\right)_x dy$. L'aire du parallélogramme considéré est donc encore exprimée par le produit

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial x}\right)_{\eta} dx \cdot \left(\frac{\partial \eta}{\partial y}\right)_x dy,$$

d'où résulte la formule que nous voulions établir. En appliquant une méthode analogue à $\left(\frac{\partial \xi}{\partial y}\right)_{\eta}$, $\left(\frac{\partial \eta}{\partial x}\right)_{\xi}$, $\left(\frac{\partial \eta}{\partial y}\right)_{\xi}$, on obtient

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial x}\right)_{\eta} \cdot \frac{\partial \eta}{\partial y} = -\left(\frac{\partial \xi}{\partial y}\right)_{\eta} \cdot \frac{\partial \eta}{\partial x} = -\left(\frac{\partial \eta}{\partial x}\right)_{\xi} \cdot \frac{\partial \xi}{\partial y} = \left(\frac{\partial \eta}{\partial y}\right)_{\xi} \cdot \frac{\partial \xi}{\partial x} = \frac{\partial \xi}{\partial x} \frac{\partial \eta}{\partial x} - \frac{\partial \xi}{\partial y} \frac{\partial \eta}{\partial x}.$$

6. Les notions de réversibilité et d'irréversibilité. — Le passage d'un corps ou d'un système d'un état initial dans un nouvel état s'appelle une *modification* ou une *transformation*; on emploie aussi l'expression de *changement d'état*. Quand les paramètres, qui définissent l'état du corps ou du système, varient de quantités infiniment petites, de dx et dy , par exemple, lorsqu'il y a seulement deux variables indépendantes x et y , on dit qu'une modification infiniment petite a eu lieu. Toute modification finie peut être considérée comme l'ensemble d'une infinité de modifications successives infiniment petites; on peut encore appeler ces dernières modifications ou transformations élémentaires.

La division des transformations en transformations *réversibles* et en transformations *irréversibles* joue un rôle extrêmement important en Thermodynamique; mais il est très difficile de caractériser, d'une manière simple et en même temps suffisamment générale, ces deux sortes de transformations. Peut-être n'est-ce qu'après un développement plus grand de la science que l'on arrivera à une formule définitive pour ces deux notions. De cet état de choses peuvent résulter de nombreuses méprises; aussi, multiplierons-nous les exemples, pour en dégager les résultats généraux et bien préciser leur signification.

Nous appelons *transformation réversible* une modification qui peut être parcourue dans les deux sens, c'est-à-dire aussi bien d'un état A à un état B, que de l'état B à l'état A, les mêmes états intermédiaires devant se présenter dans les deux cas, mais en ordre inverse. Le résultat final des deux transformations réversibles, dont la seconde est l'inverse de la première, est nul; autrement dit, tous les corps, qui jouent un rôle quelconque dans les deux modifications et y subissent des changements d'état, doivent, après le parcours de ces deux modifications, revenir exactement aux états primitifs, dans lesquels ils se trouvaient au début de la première modification. Deux telles transformations, respectivement de sens contraires, ne produisent aucun changement dans le monde extérieur.

Pour qu'une transformation soit réversible, il faut évidemment que toutes les transformations élémentaires, dont elle se compose, soient réversibles. Une modification finie est irréversible, lorsqu'une seule de ses parties, si petite qu'elle soit, est irréversible.

Le changement adiabatique d'état d'un gaz parfait, auquel s'applique l'équation de Poisson $pv^k = \text{const.}$, est une modification *réversible*, sous des conditions que nous préciserons plus loin. Si le gaz est d'abord comprimé suivant la loi exprimée par cette équation et s'il se détend ensuite adiabatiquement, le gaz revient à son état primitif et le travail fourni par les corps extérieurs est nul. La transformation peut être parcourue de telle façon que *tout* revienne à l'état initial.

Un exemple particulièrement typique de transformation irréversible est la *détente brusque d'un gaz dans un espace vide*. Ce phénomène est également adiabatique, si la détente est assez rapide pour qu'il ne se produise aucun échange de chaleur entre le gaz et le milieu ambiant; il est en même temps isothermique, du moins pour un gaz parfait. La transformation est évidemment irréversible, car nous ne pouvons ramener le gaz à son état primitif, sans faire intervenir de nouveaux corps, qui, d'une part, compriment le gaz jusqu'à son volume initial, d'autre part, lui enlèvent la chaleur dégagée dans cette compression. Quand le gaz est revenu à son état primitif, il subsiste par conséquent des changements dans les corps extérieurs. A cela, s'ajoute encore une circonstance importante : les états intermédiaires du gaz, pendant la compression, ne sont nullement identiques à ses étapes successives, quand il se détend dans le vide; dans cette détente, en effet, tout le volume agrandi est presque instantanément rempli et la pression reste un certain temps non uniforme dans l'espace occupé par le gaz, ne s'égalisant que peu à peu; cette uniformité de pression peut même ne s'établir qu'assez lentement, si l'écoulement a lieu par un très petit orifice.

Passons maintenant à un examen plus approfondi des conditions déterminant la réversibilité ou l'irréversibilité d'une transformation. Nous introduirons d'abord la notion *d'équilibre physique par rapport à une modification quelconque*; l'équilibre mécanique, par rapport à la transformation qui constitue le mouvement, représente un cas particulier de cette notion. Considérons un phénomène physique quelconque, lié à un changement d'état d'un ou plusieurs corps (système). La naissance de ce phénomène doit avoir des causes déterminées, dépendant de l'état du corps ou du système à un instant donné et que cet état permet en général de reconnaître. Supposons l'état du corps tel que ces causes fassent défaut; alors, le phénomène en question *n'aura pas lieu*, et il constituera une impossibilité, en vertu du principe de raison suffisante. Nous dirons, dans ce cas, que *le corps ou le système se trouve en équilibre physique par rapport au phénomène considéré*. Le phénomène physique lui-même peut être considéré comme une modification tendant progressivement vers l'état d'équilibre; ce dernier est atteint, quand le phénomène *s'est écoulé*, pour employer un terme imagé.

Une particularité de l'équilibre physique est la suivante. Tout *équilibre mécanique* nous apparaît, autant que nous pouvons pénétrer effectivement dans la nature intime des phénomènes mécaniques proprement dits, comme un équilibre purement *statique*; un équilibre physique a au contraire, dans beaucoup de cas, un caractère *dynamique*, et nous avons déjà eu souvent l'occasion de parler d'*équilibres dynamiques*. Tel est le caractère de l'équilibre,

lorsque le phénomène physique observé est la résultante de deux phénomènes, dirigés en sens contraires et possédant des intensités différentes. Si les intensités deviennent égales, le phénomène résultant, c'est-à-dire le phénomène *observé*, disparaît et nous sommes en présence d'un équilibre dynamique. Nous pouvons citer, comme exemples, l'équilibre calorifique ou de température entre des corps voisins, l'équilibre entre un liquide et sa vapeur, etc.

Nous envisagerons d'abord un *corps isolé du monde extérieur*, par exemple 1 kilogramme d'une substance déterminée; ce sera, par exemple, de l'hydrogène, du mercure, du cuivre, ou tout autre corps chimiquement homogène. Les diverses parties d'un tel corps peuvent être cependant *dans des états physiques différents*, eau et glace, liquide et vapeur, ou *dans des états allotropiques distincts*, phosphore blanc et phosphore rouge. Une partie de la substance peut être *dissociée*, comme il arrive avec la vapeur d'iode. Le corps considéré peut être aussi une *solution*. Ce qui importe, c'est que le corps soit *isolé*, c'est-à-dire que sa provision d'énergie ne puisse éprouver aucun changement. Plusieurs transformations physiques sont *possibles* dans un tel corps, par exemple un transport de chaleur d'une région dans une autre, l'apparition d'une pression non uniforme, le passage d'un état d'agrégation dans un autre, des transformations allotropiques, une dissociation, un phénomène de diffusion, etc. Mais, chacune de ces modifications physiques *possibles* ne se produira *réellement* que si le corps ne se trouve pas en équilibre par rapport à elle, et le *sens de la transformation* sera toujours tel qu'il y aura *rapprochement* vers l'état d'équilibre. Dans un corps isolé, la transformation dans le sens contraire ne peut jamais avoir lieu, et il est à peine nécessaire d'expliquer cela par des exemples empruntés aux modifications précédentes. Ces simples considérations nous conduisent au résultat important qui suit : *Toutes les transformations physiques, qui s'accomplissent dans un corps isolé, sont irréversibles*; autrement dit, elle ne peuvent avoir lieu dans deux sens contraires, si la condition d'isolement est bien remplie. A vrai dire, il faut exclure ici les transformations dans lesquelles *l'inertie* joue un rôle, c'est-à-dire où le corps passe par un état d'équilibre et où ensuite a lieu une modification dans le sens opposé. Cependant, la proposition énoncée peut être étendue à de *telles* transformations, si elles s'éteignent peu à peu, comme c'est habituellement le cas, c'est-à-dire si les amplitudes des modifications successives de sens contraires diminuent de plus en plus. Lorsqu'on exclut les transformations mécaniques sans frottement, qui ne se rencontrent pas du tout dans la nature, la proposition précédente ne souffre pas de restriction.

Toutes les transformations irréversibles, qui s'accomplissent dans un corps isolé, *paraissent* encore avoir le caractère suivant. Nous avons défini l'état d'un corps par certains paramètres; la température, la pression, la concentration, etc., peuvent jouer le rôle de ces paramètres. Si nous choisissons, pour définir l'état d'un corps, sa température t par exemple, nous supposons que cette température possède à tout instant *donné une même valeur bien déterminée* en tous les points du corps. Mais il faut remarquer que, chaque fois que *s'accomplit* dans un corps le phénomène *irréversible* d'un transport de

chaleur, la notion d'une température pour ce corps n'a plus de sens, car les divers éléments de volume possèdent chacun une température différente. De même, la pression dans un corps donné, pendant le changement irréversible d'une égalisation de pression (détente d'un gaz dans un espace vide), n'est pas une grandeur à laquelle on ne puisse assigner qu'une seule valeur ; elle n'est la même ni en chaque point, ni pour un même point dans tous les sens. On ne peut évidemment pas parler d'une concentration uniforme déterminée dans une dissolution, tandis que s'accomplit la modification irréversible de la substance qui se dissout. *Il semble donc qu'en général, dans toute transformation irréversible, un paramètre au moins devient indéterminé et n'a plus de sens comme caractéristique de l'état du corps.*

Nous allons maintenant considérer le cas général d'un système tout à fait quelconque de corps, dans lequel les transformations physiques les plus diverses sont possibles. Il peut paraître nécessaire à première vue de distinguer ici le cas d'un système isolé de celui d'un système non isolé. Mais, si on se propose de rechercher les conditions de réversibilité des modifications physiques, cette distinction ne doit pas être envisagée. Comme nous l'avons dit, une transformation n'est réversible que lorsque, une fois qu'elle a été parcourue, tous les corps, qui ont pris une part quelconque à cette transformation, sont revenus à leur état primitif. Par suite, quand un système donné emprunte ou cède de la chaleur à l'extérieur, les corps, qui fournissent ou reçoivent cette chaleur, doivent être compris dans le système. Il faut donc toujours considérer le système comme isolé, c'est-à-dire qu'aucun échange d'énergie, que ce soit sous forme de flux de chaleur, d'énergie rayonnante ou d'énergie électrique, ne doit avoir lieu entre ce système et le monde extérieur. *Au contraire, les actions mutuelles purement mécaniques, mais de nature statique, entre le système et le monde extérieur, peuvent ne pas être exclues.* Si notamment le système possède une tension p , cette dernière doit être équilibrée par une pression égale exercée par des corps extérieurs, par exemple par la paroi d'un vase, où l'on peut imaginer des parties mobiles (pistons). On peut donc considérer p comme une pression exercée sur le système, par des corps extérieurs ne lui appartenant pas. *Cette pression p peut avoir une grandeur variable.* Une variation de p n'est, il est vrai, possible que si des changements correspondants se produisent dans les corps extérieurs ; mais il n'est pas nécessaire de considérer ces corps comme faisant partie du système, car les changements considérés peuvent être envisagés comme étant de nature cinématique (changements de position). Or, des phénomènes purement mécaniques, tels que ceux qui produisent ici le changement des efforts extérieurs sur le système, peuvent toujours être réalisés d'une manière réversible (voir plus loin) ; il est clair, par suite, qu'il n'y a pas nécessité d'introduire ces corps extérieurs dans le système.

Notre conclusion est donc exactement la même que précédemment. Les transformations physiques les plus diverses sont possibles dans le système. Si le système se trouve en équilibre, par rapport à une modification, elle n'a pas lieu en vertu du principe de raison suffisante. Mais si le système n'est pas en équilibre par rapport à cette modification, elle s'accomplit dans le sens qui rapproche le corps de l'état d'équilibre, et elle est irréversible, c'est-à-dire

qu'il n'est pas possible de ramener le système à son état primitif, sans le soumettre à des actions extérieures autres que des actions purement mécaniques, dont la nature sera précisée plus loin. Nous devons remarquer qu'il ne s'agit ici que de phénomènes physiques et non purement mécaniques à l'intérieur du système; comme nous le verrons, il y a des phénomènes purement mécaniques qui sont toujours réversibles.

Toute transformation physique, par rapport à laquelle un système n'est pas en équilibre, est irréversible. On peut indiquer, comme caractère général d'une telle transformation, qu'elle s'accomplit avec une vitesse finie.

Une transformation, irréversible pour tout un système, peut être en apparence réversible pour une partie de ce dernier. Il peut arriver, par exemple, qu'une partie du système, après avoir été soumise, pendant la transformation irréversible considérée, à une série de modifications, revienne à la fin de la transformation à son état primitif, tandis qu'ont eu lieu, dans le reste du système, des changements finis et durables. On peut montrer que, dans cette partie, il y a eu aussi en réalité modification irréversible. C'est ce que nous allons mettre en lumière sur un exemple. Soient A, B, C, trois corps composant le système, qui se trouvaient primitivement aux températures $t_1 > t_2 > t_3$, par exemple 100° , 50° et 0° . Supposons que, par contact avec le corps A, le corps B se soit d'abord échauffé jusqu'à une certaine température t (80° , par exemple), et ensuite, par contact avec C, se soit de nouveau refroidi jusqu'à la température t_2 (50°). La modification entière est évidemment irréversible. Elle l'est également pour le corps B, bien qu'il soit revenu à la fin de la transformation à son état initial. En effet, pendant son échauffement, B avait à la surface de contact avec A la température t_1 (100°), et, pendant son refroidissement, à la surface de contact avec C la température t_3 (0°); or tout apport de chaleur, de même que toute cession de chaleur sont des phénomènes irréversibles. Il serait facile de trouver d'autres exemples.

Nous devons considérer, dans chaque transformation physique, tous les corps qui y prennent part. Cela revient évidemment à dire que toute transformation physique s'accomplit dans un système isolé. On peut toujours envisager une transformation, qui s'effectue dans un système non isolé, comme une partie d'une transformation physique complète, ayant lieu dans un système isolé dont le système forme un élément. Une transformation s'effectuant dans un système non isolé s'appelle une transformation partielle. L'échauffement et le refroidissement du corps B constituent, dans l'exemple ci-dessus, une transformation partielle. Nous pouvons donc énoncer la proposition suivante :

Si une transformation physique est irréversible, toutes les transformations partielles dont elle se compose sont également irréversibles. Il va de soi qu'il ne faut pas confondre les transformations partielles dans l'espace, qui s'effectuent simultanément dans les différentes parties d'un système isolé, avec les éléments d'une même transformation, parcourus successivement dans le temps.

Nous avons vu que toutes les transformations physiques, dans le parcours desquelles le système se trouve à distance finie de l'état d'équilibre, sont irréversibles. Il s'ensuit qu'une transformation ne peut être réversible que si le système se trouve à chaque instant, pendant la transformation, en équilibre par

rapport à cette transformation, ou, ce qui à la limite revient au même, s'il s'écarte infiniment peu de l'état d'équilibre. Mais, comme l'état d'équilibre est précisément l'état, dans lequel la transformation n'a pas lieu, une modification réversible n'est, en général, effectivement réalisable que si les conditions, qui déterminent l'état du système, changent, sans que ce système s'écarte à aucun moment d'une manière finie de l'état d'équilibre. Nous reconnaissons ainsi que la modification doit s'effectuer avec une *infinie* lenteur.

Une transformation physique ne peut être réversible que si elle consiste en une série d'états successifs, dont chacun diffère infiniment peu de l'état d'équilibre par rapport à la transformation donnée; une transformation physique réversible doit se produire avec une *infinie* lenteur. Lorsqu'une telle transformation s'accomplit en sens inverse, les états successifs par lesquels passe le système doivent également différer infiniment peu de l'état d'équilibre. Nous voyons, par ce qui précède, qu'une transformation physique réversible représente un cas limite idéal, qui, pratiquement, ne peut être atteint.

P. DUEM a particulièrement bien précisé la notion très délicate de réversibilité; voici comment il l'a définie.

Considérons une modification réelle, qui fait passer un système d'un état initial A à un état final Z, par une suite continue d'états intermédiaires B, C, ... X, Y; au moment où le système se trouve en un de ces états, il n'y demeure point, mais passe immédiatement à l'état suivant; aucun de ces états n'est donc un état d'équilibre.

Prenons, par exemple, un poids Π (fig. 141) qui, dans une machine d'Arwood, passe du niveau A au niveau Z, sous l'action d'un contrepoids Π' , inférieur à Π ; au moment où le poids Π passe au niveau N, sa vitesse de chute n'est pas nulle; il n'est donc pas en équilibre.

Après avoir étudié la modification réelle ABC ... XYZ du système, nous pouvons étudier d'autres modifications réelles du même système: soient la modification A'B'C' ... X'Y'Z', puis, la modification A''B''C'' ... X''Y''Z'', etc.

Nous pouvons nous arranger de telle sorte que chacune des phases de la première modification corresponde à chacune des phases de la deuxième;

qu'en deux phases correspondantes, C et C', par exemple, les propriétés du système, les forces qui le sollicitent, les vitesses qui animent ses différents points, diffèrent aussi peu que nous voudrions; nous aurons ainsi un groupe de modifications se transformant l'une dans l'autre d'une manière continue.

Par exemple, notre poids Π peut tomber de A en Z sous l'action d'un contrepoids Π' variable, et l'on peut toujours modifier assez peu le poids Π' pour que la vitesse du poids Π , au moment où il passe en N, soit altérée d'une quantité inférieure à une limite donnée.

Prenons un groupe de modifications variables d'une manière continue, et imaginons que les états A, A', A'', ... qui se correspondent dans ces diverses modifications aient pour limite un état d'équilibre α du système; que les états

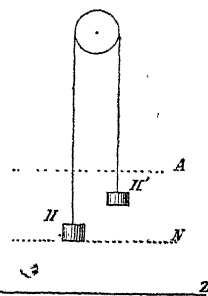


Fig. 141

B, B', B'', \dots aient pour limite un état d'équilibre b ; ... que les états Z, Z', Z'', \dots aient pour limite un état d'équilibre z ; supposons, enfin, que les états d'équilibre $a, b, \dots z$, se succèdent d'une manière continue. Nous aurons constitué un groupe de modifications réelles, se transformant l'une dans l'autre d'une manière continue et dans une suite continue d'états d'équilibre, *qui, elle, n'est pas une modification.*

Supposons, par exemple, que, dans notre machine d'ATWOOD, nous fassions tendre vers Π le contrepoids Π' sous l'action duquel le poids Π tombe de A en Z ; la vitesse de ce poids Π , au moment où il passe au niveau N , tendra vers 0; la force qui le sollicite tendra vers 0; l'état du poids π au moment où il passe en N tendra vers un état limite où il serait maintenu en équilibre au niveau N , par un contrepoids égal; les chutes réelles, mais de moins en moins rapides, que nous étudions, auront pour forme limite une suite de positions d'équilibre du poids Π sous l'action d'un contrepoids égal, positions se succédant avec continuité de A en Z ; cette suite de positions d'équilibre ne constitue plus une chute; le poids Π ne peut plus passer réellement par cette suite d'états; seul, l'esprit peut le concevoir successivement en ces différents états.

Imaginons maintenant que l'on puisse constituer un deuxième groupe de modifications réelles, se transformant les unes dans les autres d'une manière continue :

$$\begin{array}{c} Z_1, Y_1, X_1, \dots, C_1, B_1, A_1, \\ Z'_1, Y'_1, X'_1, \dots, C'_1, B'_1, A'_1, \end{array}$$

et ayant pour forme limite la suite continue d'états d'équilibre :

$$z, y, x, \dots, c, b, a,$$

c'est-à-dire la suite :

$$a, b, c, \dots, x, y, z,$$

parcourue en ordre inverse.

Ainsi, dans notre machine d'ATWOOD, nous pouvons faire remonter le poids Π de Z en A sous l'action d'un contrepoids Π' , supérieur à Π ; en modifiant d'une manière continue la grandeur du contrepoids Π' , nous transformerons d'une manière continue cette ascension; si nous faisons tendre vers Π le contrepoids Π' , l'ascension du poids Π aura pour forme limite une suite continue de positions d'équilibre du poids Π s'échelonnant du niveau Z au niveau A .

Lorsque les conditions que nous venons d'analyser sont remplies, P. DUCHEM donne le nom de *transformation réversible* à la suite d'états d'équilibre a, b, c, \dots, x, y, z , que la pensée peut également parcourir dans l'ordre z, y, x, \dots, c, b, a . Une transformation réversible n'est donc pas une transformation; c'est une suite continue d'états d'équilibre, limite commune de deux groupes de modifications réalisables, de sens inverse.

Nous allons montrer maintenant, sur quelques exemples, comment on peut se représenter pratiquement les phénomènes physiques *réversibles*.

I. Comme premier exemple, prenons la modification qui consiste dans

l'échauffement ou le refroidissement d'un corps A de t_1^0 à t_2^0 , par suite d'un emprunt ou d'une cession de chaleur à l'extérieur. Si la modification est due au contact ou au rayonnement d'un corps B, dont la température diffère d'une quantité finie de celle du corps A, le système A + B ne se trouve à aucun moment en équilibre calorifique, et la transformation est évidemment irréversible. Pour que la température du corps A varie d'une manière réversible de t_1^0 à t_2^0 , nous devons imaginer une infinité de corps $B_1, B_2, \dots, B_n, \dots$, tels que les températures de deux corps B_n, B_{n+1} qui se succèdent diffèrent infiniment peu, de sorte qu'à la limite la suite des corps B_n possède toutes les températures comprises entre t_1 et t_2 . Amenons le corps A en contact successivement avec tous ces corps B_n , sa température variera de t_1^0 à t_2^0 . L'état du système diffère à tout instant infiniment peu de l'état d'équilibre et la transformation entière est réversible. De même, si nous amenons le corps A en contact avec les corps B_n dans l'ordre inverse, la transformation est parcourue en sens contraire, et à la limite le résultat total des deux transformations inverses est nul.

II. Comme second exemple, nous considérerons la transformation qui a lieu dans une variation de pression. Pour plus de clarté, nous supposerons le système à l'état gazeux et nous ferons abstraction de l'action de la pesanteur. Nous pouvons imaginer une série de cas, où la pression p_1 devient subitement non uniforme. On peut, par exemple, enlever (ou détruire) brusquement une cloison, qui séparait l'espace considéré d'un espace contigu, où règne une pression différente p_2 ($p_2 = 0$ par exemple, ou encore $p_2 > p_1$) ; on peut aussi produire, à l'intérieur même du système, une explosion. Il existe dans tous ces cas, pendant la transformation, une pression déterminée en chaque point, variable avec le temps ; mais il n'est pas possible de parler de la pression, en tant que paramètre définissant l'état du système ; cette notion n'a plus aucun sens. Le système s'écarte d'une manière finie de l'état d'équilibre et la transformation est irréversible.

On obtient, en définitive, le même phénomène, si la pression extérieure p_1 , qui s'exerce sur le système, varie brusquement d'une quantité finie. Supposons, par exemple, le système limité en un endroit quelconque par un piston mobile de masse négligeable. Lorsque la pression extérieure s'abaisse brusquement de p_1 à p_2 , le gaz se dilate ; immédiatement sous le piston, la pression tombe aussitôt à p_2 . La pression intérieure devient non uniforme et la transformation est irréversible. Le travail extérieur r est

$$r = \int p_2 dv = p_2(v_2 - v_1),$$

v_1 désignant le volume initial du gaz, v_2 son volume à la fin de la transformation. Ce n'est que dans le cas où la pression extérieure varie d'une manière continue, c'est-à-dire où le système est en quelque sorte soumis à une infinité de pressions successives, que le phénomène devient réversible. Comme les pressions s'égalisent très vite à l'intérieur du système, incomparablement plus

vite que les températures, la transformation peut en réalité s'effectuer avec une vitesse assez grande. Le travail extérieur r est dans ce cas

$$r = \int_{v_1}^{v_2} p dv.$$

C'est seulement dans une expansion ou une compression réversibles infiniment petites que le travail élémentaire est donné par l'équation $dr = p dv$. Dans une expansion ou une compression réversibles, l'état du système diffère à tout instant infiniment peu de l'état d'équilibre.

Il est facile d'étendre ce résultat au cas plus général où, sur le système, agissent des efforts extérieurs quelconques en équilibre par eux-mêmes ou avec les forces extérieures appliquées dans la masse du système.

III. Passons maintenant à la *vaporisation* d'un liquide. Le système, formé par le liquide et sa vapeur, se trouve en équilibre par rapport à cette transformation, quand la vapeur est saturée, c'est-à-dire lorsqu'elle possède une tension bien déterminée, qui, pour un liquide donné, est une fonction de la température. La vaporisation a lieu si, par exemple, le volume v du système augmente. La transformation est réversible, lorsque cet accroissement de volume s'effectue avec une infinie lenteur. S'il se produit avec une vitesse finie, le système s'éloigne de l'état d'équilibre, en particulier, quand un gaz indifférent quelconque (de l'air, par exemple) est mélangé à la vapeur; la transformation devient alors irréversible.

IV. La *dissolution d'un corps solide dans un liquide*, par exemple d'un sel dans l'eau, n'est un phénomène réversible que si la solution est à chaque instant saturée. La transformation, désignée ordinairement sous le nom de *dissolution*, est donc toujours irréversible; elle est accompagnée de la *modification indépendante*, irréversible aussi par elle-même, constituée par la *diffusion* de la substance dissoute dans la solution. La grandeur caractéristique de l'état de la solution, la *concentration*, devient dès lors indéterminée, tout comme l'étaient la température et la pression dans les exemples précédents de transformations irréversibles.

Le phénomène de la dissolution a lieu d'une manière *réversible*, quand on réalise notamment les conditions suivantes. Au fond d'un vase cylindrique élevé, fermé par un piston mobile, se trouve, par exemple, du sel sec; l'espace au-dessus de ce sel est occupé par de la vapeur d'eau, dont la tension est égale à celle que possède la vapeur d'une solution saturée du sel à la température du système. Lorsqu'on abaisse le piston avec une *infinie lenteur*, la température du vase étant maintenue *constante*, il se forme une solution saturée. En élevant ensuite le piston avec la même lenteur, le système revient à son état primitif.

V. *Toute transformation, où le mouvement d'un corps est accompagné de frottement, ainsi qu'il arrive toujours à la surface de la Terre, est irréversible. Dans tout mouvement de ce genre, se produit une transformation de mouvement visible en chaleur, et cette transformation est irréversible. Lorsque le corps se meut uniformément, les forces extérieures qui agissent sur lui et les forces de*

frottement se font *équilibre*. Il en résulte que l'équilibre est bien une condition nécessaire, mais non toujours suffisante, de la réversibilité d'une modification. Il faut remarquer d'ailleurs que, dans le cas considéré, nous sommes en présence d'un équilibre mécanique, mais non d'un équilibre calorifique : la température du corps est une grandeur indéterminée. On voit facilement que, dans un mouvement non uniforme, la vitesse v du corps devient également une grandeur indéterminée à cause du frottement, car toute *variation* de v à la surface frottante exige, pour se transmettre aux autres parties du corps, un intervalle de temps fini.

Tous les phénomènes de diffusion, dans les corps à l'état solide, liquide ou gazeux, sont irréversibles.

Autant qu'on puisse en juger, *toutes les transformations, accompagnées d'un phénomène libérateur, paraissent irréversibles*. Comme nous l'avons dit (Tome I), on entend par phénomène *libérateur* un phénomène n'exigeant pour sa production qu'une quantité d'énergie extrêmement faible ; par sa nature même, il n'est nullement lié à la transformation proprement dite et ne sert, à parler exactement, qu'à écarter un obstacle s'opposant à l'accomplissement de la modification principale. Nous avons donné, dans le Tome I, quelques exemples de tels phénomènes libérateurs. Dans tous les cas que nous avons envisagés, les modifications devenues libres sont irréversibles.

On voit immédiatement que toutes les transformations, qui se produisent à partir d'un *état d'équilibre instable* du système, sont irréversibles. Il en est ainsi pour la solidification des liquides surfondus et des solutions saturées ; de même, pour une transformation allotropique, qui ne s'effectue pas à la température propre de la modification, celle, par exemple, de l'étain métallique ordinaire prenant l'état gris, pulvérulent, à basse température. Ce dernier phénomène serait réversible, s'il avait lieu à la température même de transformation, qui est de 20° environ.

Nous arrivons maintenant à un aspect très intéressant et très important de la question qui nous occupe. Les fondateurs de la Thermodynamique ont presque tous cherché à faire de cette science une application de la Mécanique ; regardant la chaleur comme un mouvement des particules qui constituent les corps, ils ont essayé de déduire les notions et les principes fondamentaux de la Thermodynamique des théorèmes de la *Mécanique rationnelle* ; leurs tentatives ont réussi dans le domaine du principe de la conservation de l'énergie ; elles ont plus difficilement abouti en ce qui concerne le second principe de la Thermodynamique. Aussi, beaucoup de physiciens se sont proposé de rendre la Thermodynamique indépendante de toute hypothèse sur la nature de la chaleur, et de l'établir, non sur des théorèmes empruntés à la Mécanique rationnelle, mais sur des principes qui lui soient propres. Il n'est nullement indispensable, en effet, pour qu'une théorie physique puisse être traduite en langage mathématique, que les propriétés dont elle s'occupe soient interprétées par des formes et des mouvements, et, très souvent, le changement de lieu dans l'espace n'est pas une modification plus simple que le changement de température ou de quelque autre qualité physique. La recherche d'une explication mécanique de l'Univers passant ainsi au second plan, la Thermodyna-

mique s'est certainement trouvée sur un terrain plus ferme, tandis qu'en faisant appel aux théories moléculaires et atomistiques, le chercheur trop aventureux court souvent le risque de perdre sa voie et d'être abusé par quelque fausse perspective de succès.

Cependant, ces hypothèses moléculaires peuvent revendiquer certains résultats, qui auraient pu n'être jamais atteints par la Thermodynamique pure. Les théories cinétiques ont prouvé leur grande utilité, dans l'étude des gaz et des solutions diluées, et, comme nous le verrons plus tard, dans celle de l'électrolyse et de la genèse des courants électriques par le mouvement des ions. Leur fécondité s'est accusée encore plus dans les recherches de J.-J. THOMSON et de ses élèves sur la conduction de l'électricité à travers les gaz et par la théorie moderne du mouvement des électrons dans les corps métalliques, qu'ont développée RIECKE, DRUDE et H.-A. LORENTZ (Tome IV).

Dans notre exposition de la Thermodynamique, nous ne pouvons donc entièrement laisser de côté les considérations théoriques, qui s'appuient exclusivement sur les principes de la Mécanique rationnelle, malgré les difficultés qu'elles soulèvent. Nous nous occuperons particulièrement dans ce paragraphe de la conception que l'on peut se faire, au point de vue de la Mécanique rationnelle, des notions de réversibilité et d'irréversibilité.

Le sens que l'on attache à la réversibilité n'est plus tout à fait celui que nous avons admis précédemment. Soit, par exemple, un corps pesant projeté de A avec une vitesse U sous un angle α avec l'horizon (fig. 142), et supposons qu'il décrive l'arc AB en un temps quelconque t , au bout duquel il arrive en B avec la vitesse V sous l'angle β . On sait que si le corps est projeté de B avec une vitesse égale à V dans la direction opposée, il retracera la même parabole, et, après un nouvel intervalle t , reviendra en A avec une vitesse U égale et opposée à la vitesse primitive de projection. On peut dire par suite que le mouvement parabolique d'un projectile est *réversible*, en entendant par là qu'à un mouvement quelconque, qu'on peut aussi appeler mouvement direct, correspond un mouvement renversé dans lequel le projectile franchit les mêmes étapes, décrivant la même trajectoire en sens inverse, prenant le même temps pour parcourir le même arc, et passant par les mêmes

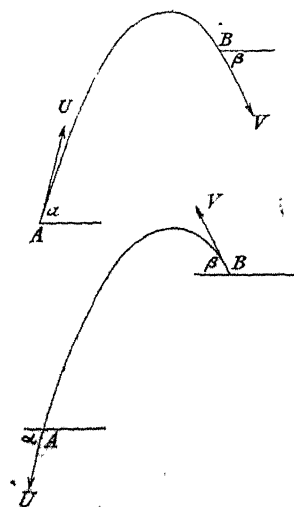


Fig. 142

points avec une vitesse égale et opposée.

Cette définition de la réversibilité ne diffère pas essentiellement de celle que nous avons formulée antérieurement, car tout mouvement sur une trajectoire peut être considéré comme une succession de mouvements uniformes dans des intervalles de temps infiniment petits ; or, l'équilibre ou le repos est aussi, si l'on veut, un mouvement uniforme, la vitesse étant alors constamment nulle. La réversibilité actuelle est seulement de nature moins simple

et les difficultés auxquelles elle peut conduire, quand on envisage le système dynamique général de la Mécanique rationnelle, tiennent à ce qu'elle suppose les deux conditions suivantes remplies : l'énergie cinétique doit être une forme quadratique des composantes de la vitesse et la force extérieure doit être seulement fonction des coordonnées de position du système.

Quoiqu'il en soit, si l'on admet cette nouvelle conception de la réversibilité, on peut dire que, sous les deux conditions que nous venons d'énoncer, *la Mécanique rationnelle ne connaît que des transformations réversibles et il lui est impossible de construire une modification irréversible*. Le dilemme suivant se présente maintenant : assignons, d'une part, à la Physique la tâche de ramener aux lois de la *Mécanique* les causes de tous les phénomènes physiques, et de décrire le monde non organique accessible à notre observation, comme un système dynamique dans lequel agissent seulement des forces de position et se produisent uniquement des mouvements. L'expérience nous conduit, d'autre part, à cette constatation : *tandis que toutes les modifications mécaniques sont réversibles, tous les phénomènes physiques sont en fait irréversibles*, les transformations physiques réversibles, au sens que nous avons d'abord considéré dans ce paragraphe, n'étant en effet que des cas limites, possibles théoriquement, mais sans existence réelle.

BOLTZMANN a eu le grand mérite de lever la contradiction que nous venons d'indiquer, en montrant ce qui, dans l'explication mécanique de l'Univers, doit être regardé comme la vraie cause de l'irréversibilité des phénomènes physiques. Cette cause réside dans *l'organisation moléculaire de la matière*, dans le nombre considérable de molécules, dont se compose toute portion de matière, fût-elle très petite au sens ordinaire du mot. En appliquant aux mouvements des molécules les *lois du calcul des probabilités*, BOLTZMANN est arrivé à expliquer la contradiction apparente entre les lois des phénomènes physiques observés et les lois de la mécanique. La méthode qu'il a introduite dans la science, avec MAXWELL et GIBBS, est actuellement désignée sous le nom de *méthode statistique*.

Nous allons montrer, sur deux exemples, en quoi consiste cette méthode.

I. — Imaginons deux espaces fermés A et B, séparés par une cloison. Supposons l'espace B absolument vide ; dans l'espace A se trouve *une seule molécule*, qui se meut très rapidement dans tous les sens, en heurtant les parois de A et en se réfléchissant, comme dans la théorie cinétique des gaz, conformément aux lois du choc entre corps parfaitement élastiques. Supprimons maintenant la cloison. Il arrivera très vite que la molécule passera dans l'espace B. Le phénomène purement mécanique du passage de A en B est évidemment *réversible* ; au bout de quelque temps, la molécule se trouvera de nouveau dans A et, si à ce moment la cloison est remise en place, l'état primitif (molécule dans A) sera rétabli.

Supposons qu'à l'origine se trouvent dans A *deux molécules*, se mouvant d'une manière indépendante et s'entrechoquant parfois peut-être. Si on supprime la cloison, il se produira encore un phénomène réversible et certainement, au bout d'un certain temps, les deux molécules se retrouveront *fortuitement* dans A ; seulement, on devra probablement plus attendre qu'avec

une seule molécule, pour que cela arrive. Avec trois molécules, on attendra encore plus longtemps. Avec quatre, cinq, six molécules, la probabilité, pour que, parmi tous les cas possibles de répartition des molécules entre les volumes A et B, se présente celui où toutes les molécules se trouvent fortuitement dans A, devient de plus en plus petite, et l'attente sera de plus en plus longue pour que ce cas, évidemment toujours possible théoriquement, soit en réalité observé. Avec dix molécules, il s'écoulera peut-être de nombreuses heures, avec vingt molécules de nombreuses années, avec cent molécules des siècles, pour que toutes les molécules se retrouvent fortuitement dans A.

Supposons maintenant que A renferme un gaz, composé de 10^{20} molécules. Si on enlève la cloison, un équilibre dynamique ou statistique s'établit très rapidement, dans lequel le rapport entre les nombres de molécules dans A et dans B est *approximativement* égal au rapport entre les volumes de ces espaces. Dans un intervalle de temps donné, il passe *approximativement* autant de molécules de A dans B que de B dans A; le rapport entre les nombres de molécules dans A et dans B oscille constamment, sans s'écarter toutefois notablement du rapport entre les volumes. On peut très bien admettre théoriquement que, dans le mouvement inorganisé des molécules, toutes les 10^{20} molécules se trouvent *fortuitement* dans l'espace A à un certain instant; mais la *probabilité* d'un tel fait est extraordinairement faible et, par suite, il ne sera jamais observé. La probabilité du cas où le rapport entre les nombres de molécules dans A et dans B s'écarterait tellement du rapport des volumes que la différence des pressions deviendrait une grandeur mesurable, est elle-même extrêmement faible, et, si cela arrivait, le rapport des pressions changerait au bout d'un temps si court que cette différence ne pourrait être accessible à l'observation.

L'expansion du gaz, quand il passe de A dans l'espace vide B, est donc réversible, en tant que phénomène mécanique; mais, la *probabilité de la réversion* est si petite qu'il est impossible d'arriver à observer cette réversion, ce qui revient à dire qu'elle ne se produit jamais. Or, ce qui ne se produit jamais, on plutôt ce qui ne peut jamais être observé, est pour nous un phénomène irréalisable, de sorte que la détente d'un gaz dans le vide est irréversible, comme transformation physique.

II. Comme second exemple, considérons le mouvement d'un corps A avec frottement sur la surface d'un corps B; soit v_0 la vitesse initiale du corps A, c'est-à-dire supposons qu'au début du mouvement, chaque molécule du corps A possède une même vitesse v_0 parallèle à une direction donnée. Par suite du frottement, le mouvement des molécules de A et de B devient tel que la vitesse v parallèlement à la direction considérée diminue de plus en plus, en même temps que la vitesse réelle du mouvement irrégulier de chaque molécule augmente. Enfin v s'annule et le corps A s'arrête sur le corps B. Ce phénomène est sans aucun doute réversible au point de vue purement mécanique; mais, les mêmes chocs entre molécules, qui ont diminué la vitesse v jusqu'à l'annuler, ont pu fortuitement à un certain instant faire reprendre à toutes les molécules du corps A la vitesse commune initiale. On n'observera cependant jamais un tel phénomène; on ne peut même se représenter

combien sa probabilité est petite. Le phénomène du mouvement avec frottement est donc irréversible, *en tant que modification physique*.

Nous nous contenterons de ces deux exemples ; il ne serait pas difficile d'appliquer les mêmes raisonnements à d'autres transformations physiques irréversibles. On voit clairement d'ailleurs que l'irréversibilité que nous venons de considérer n'est pas absolue, mais *statistique*. Les différents résultats possibles du mouvement d'un nombre donné de molécules se rangent *d'après leur fréquence d'arrivée*, comme cela a lieu dans la *statistique*. Les résultats du mouvement sont tous parfaitement possibles au point de vue de la mécanique rationnelle, mais ceux, dont la probabilité et la fréquence sont extrêmement faibles, correspondent à des transformations physiques *incontrôlables*, qui ne peuvent jamais être *observées* et qui sont, par conséquent, irréalisables avec les moyens dont nous disposons. Nous arrivons donc à la conclusion suivante :

Une transformation physique est irréversible, si sa réversion représente un phénomène au plus haut degré improbable pour des raisons statistiques.

L'existence de transformations physiques irréversibles n'est pas par suite en contradiction avec la conception mécanique du monde. L'hypothèse moléculaire combinée avec le calcul des probabilités forme le pont qui conduit des phénomènes toujours réversibles de la *mécanique rationnelle* aux phénomènes *physiques irréversibles observés* dans la réalité.

7. Cycles. Représentation graphique. — Parmi les diverses transformations, celles qu'on appelle *cycles*, présentent une importance particulière au point de vue théorique. Lorsque différentes transformations physiques ont eu lieu dans un corps ou dans un système de corps et que finalement le corps ou le système se retrouve dans son état initial, on dit qu'un *cycle* a été parcouru. Il ne faut pas confondre un cycle avec une modification réversible, parcourue d'abord dans un sens, ensuite dans l'autre. Si on désigne par A l'état initial du corps ou du système, par B un état intermédiaire, éloigné le plus possible de A et cependant choisi arbitrairement, on peut dire que, dans un cycle, l'état du corps ou du système parvient d'abord de A en B, en suivant un chemin déterminé, et revient ensuite de B en A par un *autre chemin*.

Un cycle réversible doit évidemment se composer d'une série de modifications élémentaires réversibles ; un cycle est irréversible, quand l'une quelconque de ses parties est irréversible.

Il est facile de voir qu'un système isolé ne peut jamais accomplir un cycle. Nous savons, en effet, qu'il ne se réalise de transformations physiques dans un système isolé que si le système ne se trouve pas en équilibre par rapport à ces transformations. Dans ce cas, la transformation n'est pas autre chose que le résultat de la tendance du système vers l'état d'équilibre. La transformation inverse, c'est-à-dire un éloignement de l'état d'équilibre, ne peut avoir lieu qu'avec l'intervention des corps extérieurs. Assurément, des transformations réversibles sont aussi possibles à l'intérieur d'un système, mais elles ne peuvent être parcourues en sens inverse sans l'aide des corps extérieurs, comme le montrent bien les exemples considérés précédemment. Quand

notamment, un corps quelconque du système a reçu par conduction ou par rayonnement une certaine quantité de chaleur, la modification ne peut être réversible que si le système renferme une suite continue de sources de chaleur. La réversion n'est évidemment possible ici que *par le même chemin*, et par suite nous n'obtenons pas un cycle. Dans d'autres transformations réversibles, le système doit être soumis à l'action de forces extérieures. Lorsque deux modifications réversibles *différentes* conduisent de l'état A à l'état B, le travail fourni par les forces extérieures n'est pas le même dans chacune d'elles de sorte que dans le cycle, qui conduit de A en B par *un chemin*, de B en A par *un autre chemin*, le travail total des forces extérieures n'est pas nul ; des modifications se sont donc produites *en dehors du système*. De ces considérations, découle immédiatement la proposition suivante : *Dans un système isolé, une partie quelconque M_1 seule peut accomplir un cycle, mais en même temps l'état d'une autre partie quelconque M_2 du même système doit varier ; un cycle n'est donc toujours qu'une transformation partielle.* Lorsque le cycle est réversible et qu'il est parcouru ensuite dans une direction opposée, *tout le système* revient à son état primitif. Lorsque le cycle est irréversible, *certain changements d'état doivent subsister dans d'autres parties du système.*

Les représentations graphiques, employées pour la première fois par CLAPEYRON, jouent un rôle important en Thermodynamique. Prenons des axes de coordonnées ordinaires et portons sur ces axes les grandeurs x et y , qui définissent l'état d'un corps. Le point du plan, dont les coordonnées sont x, y , représente un état déterminé du corps. La position de ce point, pour un état donné du corps, est très différente selon le choix des variables indépendantes x et y . A deux états distincts du corps, correspondent deux points distincts A et B (fig. 143). Le passage du corps de l'état A à l'état B est re-

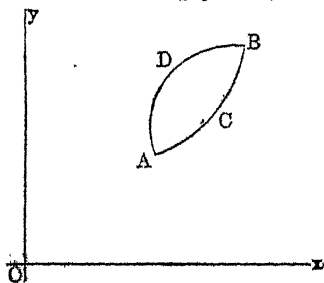


Fig. 143

présenté par une courbe ACB, dont l'équation exprime la loi suivant laquelle le corps éprouve le changement de l'état initial dans l'état final. La courbe ACB représente donc une modification *physique* bien déterminée du corps. Il est extrêmement important de retenir que *seuls les cycles réversibles peuvent être représentés graphiquement comme nous venons de le dire*. Nous avons vu, en effet, que dans une modification irréversible l'un au moins des paramètres, qui déterminent l'état

du corps, devient indéterminé. Ce point sera mis plus complètement en lumière par les exemples que nous donnerons plus loin.

Nous supposons dans la suite, toutes les fois qu'une modification physique sera représentée graphiquement, que nous avons affaire à un phénomène réversible.

Le passage d'un corps d'un état initial A à un nouvel état B peut se faire par une infinité de modifications réversibles différentes. Toute courbe ACB, ADB, etc. joignant les points A et B, représente une telle modification.

Un même phénomène physique est représenté par des courbes très diffé-

rentes, suivant les paramètres x et y choisis pour déterminer l'état du corps.

Un *cycle réversible* est figuré par une courbe fermée, telle que ADBCA. Aux deux directions, suivant lesquelles cette transformation peut être accomplie, correspondent, dans la représentation graphique, les sens de parcours ADBCA et ACBDA.

Nous allons maintenant considérer quelques transformations particulièrement importantes.

Une transformation physique est appelée *isothermique*, quand elle s'effectue à température constante ($t = \text{const.}$). La courbe représentant une telle modification s'appelle une *isotherme*. Lorsqu'on prend la température t pour l'une des deux variables indépendantes x et y , l'isotherme est une *droite* perpendiculaire à l'axe des t . Quand on choisit p et v pour variables indépendantes, l'équation des isothermes pour un gaz parfait est $pv = \text{const.}$; les isothermes sont donc des hyperboles équilatères, dont les asymptotes sont les axes de coordonnées. Dans une expansion isothermique d'un gaz, qui est *irréversible*, les états intermédiaires ne peuvent pas être représentés graphiquement; pendant la détente d'un gaz dans le vide, par exemple, la pression p se présente comme une grandeur indéterminée. Pour un système formé par un *liquide et sa vapeur saturée*, l'isotherme (dans le système p, v) est une droite parallèle à l'axe des v , car, à une température donnée, la pression p de la vapeur saturée est indépendante de v ; autrement dit, l'équation de l'isotherme est, dans ce cas, $p = \text{const.}$

À toute température t correspond une isotherme déterminée, de sorte que toutes les isothermes possibles représentent une infinité de courbes, qui, cela va de soi, ne se coupent nulle part. Par un point quelconque M (fig. 144) du plan dans lequel sont placés les axes de coordonnées Ox et Oy , on peut faire passer une isotherme AMB; les points de cette isotherme déterminent les états du corps, dans lesquels la température a une même valeur. On peut toujours imaginer que le changement d'état isothermique du corps est dû à ce que ce corps se trouve en contact avec un autre de très grande étendue (plus exactement, se trouve entouré par lui), capable de le maintenir à une température constante. La glace fondante, la vapeur d'un liquide en ébullition, une grande quantité d'eau en mouvement, etc. peuvent remplir l'office de ce second corps. Lorsque $x = v$ et $y = p$, et que l'on a affaire à un gaz parfait, la courbe AMB est, comme on l'a dit, une hyperbole équilatère $pv = \text{const.}$

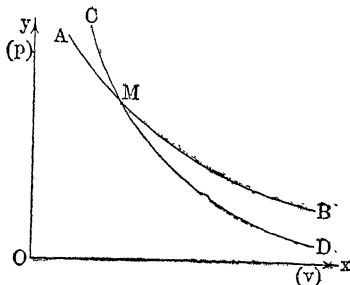


Fig. 144

Une transformation est en général appelée *adiabatique* (Tome I), quand elle se réalise sans aucun échange de chaleur entre le corps et le monde extérieur. On nomme *adiabatique* la courbe qui représente une transformation adiabatique réversible. Dans le système (p, v) , l'équation d'une adiabatique, pour un gaz parfait, est $pv^k = \text{const.}$ (Tome I). Cette formule sera de

nouveau établie plus loin; $k = c_p : c_v$ est le rapport des capacités calorifiques du gaz sous pression constante et à volume constant. Par tout point M (fig. 144), on peut mener une adiabatique CMD; à ses points correspondent les états successifs d'un corps, que l'on obtient si, partant de l'état déterminé par le point M, on soumet le corps à une modification adiabatique dans un sens ou dans l'autre, c'est-à-dire si on fait croître ou décroître la grandeur x , par exemple le volume. L'équation $pv^k = \text{const.}$ montre que, dans le système (p, v) et pour un gaz parfait, l'adiabatique CMD s'allonge plus rapidement vers l'axe des v que l'isotherme AMB.

On voit d'une manière particulièrement nette, dans une transformation adiabatique, que la représentation graphique n'est applicable qu'aux modifications réversibles. Lorsque, par exemple, un gaz se détend dans le vide, la transformation, si elle est très rapide, peut être adiabatique. Mais, dans ce cas, elle est en même temps isothermique; l'état initial et l'état final du gaz sont liés entre eux par l'équation $pv = \text{const.}$, et non par l'équation $pv^k = \text{const.}$ Pour des raisons que nous ferons connaître dans la suite, une transformation *adiabatique réversible* est également appelée *isentropique*.

Lorsque le volume reste invariable pendant la transformation, les courbes qui représentent cette transformation se nomment des *isométriques* ($v = \text{const.}$); au cas $p = \text{const.}$ correspondent les *isobares*; lorsque l'énergie reste constante, on obtient les *isodynamiques*.

Une famille de courbes, pratiquement importante et particulièrement étudiée par ZEUNER dans sa *Technische Thermodynamik* (Tome I, page 142), est celle des *polytropes*; leur équation est de la forme

$$pv^n = \text{const.},$$

où n est un nombre positif. Pour $n = k = c_p : c_v$, on obtient le cas particulier des adiabatiques des gaz parfaits.

8. La chaleur reçue par un corps. — Tous les changements d'état d'un corps, à l'exception des changements adiabatiques, sont accompagnés d'un échange de chaleur avec les corps voisins. Nous appellerons *source chaude* ou *source froide*, l'ensemble des corps extérieurs qui respectivement cèdent ou enlèvent de la chaleur au corps considéré. Nous désignerons par la lettre Q la quantité de chaleur finalement reçue par le corps, par ΔQ une très petite quantité de cette chaleur, par dQ une quantité infiniment petite. Lorsque le corps cède de la chaleur à la source froide, dQ doit être compté négativement.

La chaleur dQ reçue par le corps se partage en trois parties. Une première partie dW est dépensée dans l'accroissement de l'énergie cinétique intérieure du corps, c'est-à-dire de la force vive du mouvement de ses molécules; plus simplement, dW sert à l'accroissement de la température du corps. Une seconde partie dP est employée dans le travail intérieur, c'est-à-dire dans l'augmentation de l'énergie potentielle des molécules du corps. Enfin la troisième partie dL est dépensée dans le travail extérieur, accompli par le corps pendant le changement d'état infiniment petit qu'accompagne l'absorption de

chaleur dQ . Lorsque dQ est négatif, la chaleur dQ est cédée par le corps aux dépens de la provision d'énergie cinétique et potentielle des molécules du corps et du travail effectué sur lui par les forces extérieures. La grandeur dW est nulle, quand le changement d'état du corps est isothermique. La grandeur dP semble toujours subsister ; elle joue un rôle important, lorsque le changement d'état du corps est accompagné du passage de ce corps d'un état, au sens tout à fait étroit et ordinaire du mot, à un autre état, c'est-à-dire de l'état solide à l'état liquide, de l'état liquide à l'état gazeux et inversement ; ou encore, lorsqu'il y a dissociation, ou transformation d'un état dans un autre allotropique (Tome I). La grandeur dP est très petite pour les gaz dont les propriétés diffèrent peu de celles des gaz parfaits (Tome I) ; on a, pour ces derniers, $dP = 0$. La grandeur dL a pour expression $dL = A dr$, où A est le coefficient thermique du travail, dr un travail infiniment petit fourni par le corps ; lorsque dr est négatif, $-dr$ est le travail exécuté par les forces extérieures sur le corps. Le caractère du travail extérieur dr peut différer beaucoup ; un tel travail est produit, par exemple, dans le changement de forme du corps (torsion, dilatation linéaire, etc.) contre une force extérieure antagoniste ; tel est encore le travail nécessaire pour vaincre le frottement, pour augmenter la surface d'un liquide (Tome I), etc. Nous envisagerons surtout le cas où le travail extérieur dépend de la variation du volume, la surface entière du corps étant soumise à une pression p partout normale et uniforme. On a alors, pour un *changement d'état réversible*, $dr = p dv$ (Tome I), et par suite $dL = A p dv$.

Désignons par U la provision totale d'énergie contenue dans le corps, qui dépend de l'énergie W des mouvements uniformément inorganisés (page 3) des molécules et de l'énergie potentielle P de ces molécules. Dans la grandeur U n'entre pas l'énergie du mouvement d'ensemble du corps. Pour abréger, nous appellerons la grandeur U l'*énergie du corps*. KIRCHHOFF a donné à cette grandeur le nom de *Wirkungsfunktion* ; THOMSON (LORD KELVIN) l'a appelée l'*énergie mécanique* du corps. L'énergie U du corps est une fonction finie, continue et uniforme de l'état de ce corps, de sorte qu'on peut poser $U = F(x, y)$, x et y étant les variables indépendantes qui déterminent l'état du corps ; c'est en cela que consiste le principe I formulé au Tome I, dans l'étude générale de l'énergie.

Nous avons l'égalité $U = W + P$; CLAUSIUS a appelé *Wärmeinhalt* la partie W et *Werkinhalt* la partie P . La quantité de chaleur, correspondant à la grandeur W et absorbée par l'unité de poids d'une substance pour s'échauffer de 1° , a été nommée par CLAUSIUS la *chaleur spécifique vraie* de la substance. Dans les gaz parfaits, elle est identique à la chaleur spécifique c_v à volume constant. Lorsque l'état du corps varie infiniment peu, l'énergie varie de la quantité $dU = dW + dP$; mais $dQ = dW + dP + dL$, de sorte que d'une manière générale

$$(30, b) \quad dQ = dU + dL,$$

et, lorsque $dL = A p dv$,

$$(31) \quad dQ = dU + A p dv.$$

La chaleur est en partie employée à faire varier l'énergie du corps (elle est alors absorbée par le corps) et en partie dépensée dans le travail extérieur. En posant

$$\frac{\partial U}{\partial x} = B, \quad \frac{\partial U}{\partial y} = C,$$

on a

$$(32) \quad dU = Bdx + Cdy.$$

La grandeur dU est la différentielle totale d'une fonction U de deux variables indépendantes x et y (page 433), et on a par suite, voir (16, a) :

$$(33) \quad \frac{\partial B}{\partial y} = \frac{\partial C}{\partial x}.$$

Tout point du plan, qui contient les axes de coordonnées Ox et Oy , détermine

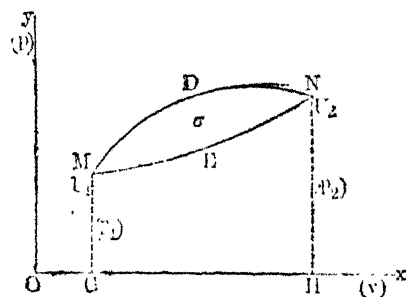


Fig. 145

un état du corps et la grandeur U qui correspond à cet état, de sorte qu'on peut parler de la valeur de l'énergie U en chaque point du plan. Supposons qu'au changement d'état du corps corresponde la courbe MDN (fig. 145) et que nous ayons aux points M et N respectivement $U = U_1$ et $U = U_2$. La variation totale de l'énergie dans le passage de l'état M à l'état N est donnée par l'intégrale curviligne

$$(34) \quad \int_M^N dU = U_2 - U_1.$$

La valeur de cette intégrale entre les points M et N est indépendante de la façon dont s'effectue le passage de l'état M à l'état N ; elle est, par exemple, la même pour MDN et MEN . Pour un cycle, on a

$$(35) \quad \int dU = 0.$$

La grandeur dL n'est pas la différentielle exacte d'une fonction des deux variables x et y déterminant l'état du corps. Cela se voit facilement dans le cas où $x = v$, $y = p$ et $dL = A p dv$. La quantité totale de chaleur, dépensée pour le travail extérieur dans la modification MDN , est mesurée par l'aire S limitée par l'axe des v , les ordonnées extrêmes p_1 et p_2 et la courbe MDN ; nous avons

$$(36, a) \quad \int_M^N dL = A \int_M^N p dv = AS,$$

où l'aire $S = \text{GMDNHG}$. Dans la modification MEN , nous obtenons une

autre valeur de l'aire $S = \text{GMENHG}$; pour le *cycle* MDNEM, nous avons

$$(36, b) \quad \int dL = A \int p dv = A\sigma,$$

où σ désigne l'aire limitée par la courbe fermée MDNEM. Pour x et y quelconques, nous obtenons

$$\int_M^N dL = A \int_{x_1}^{x_2} p dv = A \int_{x_1}^{x_2} F(x) dx,$$

x_1 et x_2 étant les abscisses des points M et N. En transformant l'intégrale curviligne, nous devons tenir compte de ce que v et p sont des fonctions de x et y et de ce que ces deux dernières grandeurs sont liées par une relation de la forme $y = \varphi(x)$, qui est l'équation de la courbe MDN ou MEN.

La formule (31) montre que dQ se compose de deux parties : la première est la différentielle totale d'une fonction des grandeurs x et y , la seconde ne représente pas une telle différentielle totale. Il en résulte que dQ n'est pas la différentielle totale d'une fonction des deux variables x et y déterminant l'état du corps. Désignons par Q la quantité totale de chaleur absorbée par le corps dans son passage de l'état M à l'état N ; on a

$$(37, a) \quad Q = \int_M^N dQ = \int_M^N dU + \int_M^N dL = U_2 - U_1 + A \int_{x_1}^{x_2} p dv.$$

Si $x = v$ et $y = p$, on a

$$(37, b) \quad Q = U_2 - U_1 + AS.$$

L'aire S dépend de la forme de la courbe qui joint les points M et N ; il s'ensuit que la quantité Q de chaleur absorbée par le corps, pour passer d'un état M à un autre état N, dépend du chemin suivant lequel s'effectue ce passage.

Soit L la quantité totale de chaleur dépensée dans le travail extérieur ; nous avons

$$(37, c) \quad Q = U_2 - U_1 + L.$$

Pour un cycle, voir (35), on a $U_2 = U_1$, et par suite

$$Q = L = Ar,$$

où r désigne le travail total accompli par le corps pendant le cycle, ou plus exactement l'excès du travail positif fourni par le corps sur le travail effectué par les forces extérieures sur le corps. Si $x = v$ et $y = p$, on a, pour un cycle, voir (36, b),

$$(37, d) \quad Q = A\sigma.$$

Supposons que le changement d'état infiniment petit, dans lequel un corps

absorbe la quantité de chaleur dQ , soit caractérisé par les variations dx et dy des grandeurs x et y . Nous pouvons alors poser

$$(38, a) \quad dQ = Xdx + Ydy,$$

X et Y étant des fonctions de x et y , c'est-à-dire des *fonctions d'état*. La signification de ces grandeurs est facile à établir. Lorsque y ne varie pas, on a $dQ = Xdx$; quand x ne varie pas, on a $dQ = Ydy$. Il est clair, par suite, que X et Y caractérisent les quantités de chaleur employées pour faire varier une seule des variables indépendantes x et y .

Le cas particulier où l'une des variables x et y est la *température* offre un intérêt spécial. Soit, par exemple, $y = t$; introduisons les notations Λ_t et c_x à la place de X et Y , de sorte que

$$(38, b) \quad dQ = \Lambda_t dx + c_x dt.$$

Lorsque $t = \text{const.}$, nous avons $dQ = \Lambda_t dx$. La grandeur Λ_t détermine donc la quantité de chaleur, qui fait varier le paramètre x de l'unité, la température du corps restant invariable. Il en résulte que Λ_t peut être considéré comme la *chaleur latente de variation du paramètre x* .

Quand $x = \text{const.}$, il faut, pour élever la température du corps de dt , la quantité de chaleur $dQ = c_x dt$. Il est clair, par suite, que c_x est la *capacité calorifique du corps pour x constant*. Nous obtenons ainsi une *notion généralisée de la capacité calorifique*. Les formules (31) et (38) donnent facilement

$$(38, c) \quad c_x = \left(\frac{\partial l}{\partial t} \right)_x + \Lambda_p \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_x.$$

Quand, en particulier, $x = v$ ou $x = p$, on obtient respectivement les capacités calorifiques connues c_v ou c_p .

Nous avons vu que dQ n'est pas la différentielle totale d'une fonction des variables x et y déterminant l'état du corps. Il s'ensuit que $dQ = Xdx + Ydy$ est un exemple typique des expressions différentielles que nous avons étudiées à la page 435, dans B.

La grandeur $Q = \int dQ$ dépend du chemin d'intégration; pour un chemin fermé, c'est-à-dire pour un *cycle*, $\int dQ$, n'est pas nul. La différence des dérivées $\frac{\partial X}{\partial y}$ et $\frac{\partial Y}{\partial x}$ n'est donc pas nulle, et nous avons l'inégalité importante, voir (21), page 435,

$$(39) \quad \frac{\partial X}{\partial y} \leq \frac{\partial Y}{\partial x}.$$

Nous établirons plus loin deux expressions générales et une série d'expressions particulières de la différence de ces deux dérivées.

Dans le cas où les variables indépendantes x et y sont deux des trois gran-

deurs v , p , t , nous introduirons, au lieu de (38, a) et (38, b), les expressions suivantes :

$$(40, a) \quad dQ = kdv + ldp,$$

$$(40, b) \quad dQ = adv + c_v dt,$$

$$(40, c) \quad dQ = edp + c_p dt.$$

Ce qui précède montre clairement que les coefficients de dt dans les deux dernières formules sont les capacités calorifiques à volume constant et sous pression constante. La formule (38, c) donne, pour $x = v$,

$$(40, d) \quad c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial t} \right)_v.$$

Pour $x = p$, on a

$$(40, e) \quad c_p = \left(\frac{\partial U}{\partial t} \right)_p + \Lambda p \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_p = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_p + \Lambda p \right] \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_p.$$

A l'aide de la formule (30, a), (page 443), on obtient

$$(40, f) \quad c_p = \left(\frac{\partial U}{\partial t} \right)_v + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_t + \Lambda p \right] \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_p.$$

On déduit alors de (40, d) et (40, f) la relation intéressante

$$(40, g) \quad c_p = c_v + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_t + \Lambda p \right] \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_p.$$

Les fonctions d'état a et e ont une grande importance. Elles déterminent dans un changement d'état *isothermique* ($t = \text{const.}$) du corps, les quantités de chaleur dépensées (a) pour l'accroissement de volume et (e) pour l'accroissement de pression. On désigne parfois la fonction a sous le nom de *chaleur latente d'expansion* et la fonction e sous le nom de *chaleur latente de variation de pression*. On voit facilement qu'on a, en général, $a > 0$, $e < 0$; en effet, un accroissement isothermique de volume ne peut généralement se produire que si le corps effectue un travail extérieur ($dQ > 0$); au contraire, un accroissement isothermique de pression exige une dépense de travail de la part des forces extérieures, la quantité de chaleur équivalente étant cédée ($dQ < 0$) par le corps. Les fonctions a et e ont donc des signes contraires. Nous parlerons, dans le dernier Chapitre de ce Tome, de la possibilité théorique d'une exception. On obtient facilement la signification des fonctions k et l , en posant d'abord $p = \text{const.}$, ensuite $v = \text{const.}$

Les trois expressions de dQ , correspondant à un même changement d'état du corps, doivent être identiques et elles doivent se transformer l'une dans l'autre, en remplaçant un système de variables indépendantes par un autre. On obtient ainsi des relations entre les six fonctions k , l , a , e , c_v et c_p ; quatre de ces fonctions peuvent s'exprimer à l'aide des deux autres. Si l'on introduit les dérivées (26), qui sont exprimées par les coefficients α , β et γ , lesquels

sont liés par l'équation (30), on peut finalement exprimer, comme nous allons le voir, les fonctions k , l , a , e et γ au moyen de α , β , c_v et c_p , c'est-à-dire à l'aide des grandeurs que nous connaissons le mieux.

Introduisons dans (40, b) à la place de v et t , les variables p et t ; v devient une fonction de p et t ; on a par suite

$$dQ = u dv + c_v dt = a \left(\frac{\partial v}{\partial p} dp + \frac{\partial v}{\partial t} dt \right) + c_v dt.$$

Cette expression doit être identique à $dQ = e dp + c_p dt$, ce qui donne

$$(41, a) \quad e = a \frac{\partial v}{\partial p},$$

et

$$c_p = a \frac{\partial v}{\partial t} + c_v,$$

ou

$$(41, b) \quad c_p - c_v = a \frac{\partial v}{\partial t}.$$

La formule (41, a) montre clairement que a et e ont des signes contraires; on peut, en effet, l'écrire aussi sous la forme $e = -a\beta v$.

En comparant (40, a) et (40, b), on obtient deux formules, dont on tire facilement à l'aide de (27)

$$(41, c) \quad \begin{cases} l = c_v \frac{\partial t}{\partial p}, \\ k = a + c_v \frac{\partial t}{\partial v}. \end{cases}$$

Les équations (41, a), (41, b), (41, c), (29) et (30) permettent d'exprimer les grandeurs γ , k , l , a , e en fonction de α , β , c_p , c_v , c'est-à-dire en fonction des coefficients de dilatation thermique et de compressibilité et des deux capacités calorifiques :

$$(41, d) \quad \gamma = \frac{\alpha v_0}{\beta p_0 v},$$

$$(41, f) \quad \begin{cases} k = c_p \frac{\partial t}{\partial v} = \frac{c_p}{\alpha v_0}, & a = c_p \frac{c_v}{\alpha v_0}, \\ l = c_v \frac{\partial t}{\partial p} = \frac{\beta v c_v}{\alpha v_0}, & e = - \frac{(c_p - c_v) \beta v}{\alpha v_0}. \end{cases}$$

En introduisant k et l dans (40, a), on obtient la formule importante :

$$(41, g) \quad dQ = c_p \frac{\partial t}{\partial v} dv + c_v \frac{\partial t}{\partial p} dp.$$

9. Formules basées sur le premier principe. — D'après le premier principe de la thermodynamique, la chaleur est une forme d'énergie; par

suile, une certaine quantité Q de chaleur est équivalente à un certain travail r , et l'on peut dire que *cette chaleur est dépensée* pour produire le travail équivalent. Le premier principe est exprimé par l'égalité générale $Q = Ar$ ou par la formule (31), dans laquelle l'emploi d'une partie de la chaleur pour la production d'un travail extérieur est nettement mis en évidence. La comparaison des formules (31) et (38, a) donne l'expression de la différence entre les deux dérivées qui figurent dans l'inégalité (39). On a

$$dQ = dU + Apdv \quad \text{et} \quad dQ = Xdx + Ydy.$$

Ces expressions doivent être identiques ; en faisant, dans la première,

$$dU = \frac{\partial U}{\partial x} dx + \frac{\partial U}{\partial y} dy \quad \text{et} \quad dv = \frac{\partial v}{\partial x} dx + \frac{\partial v}{\partial y} dy,$$

on a donc les équations

$$X = \frac{\partial U}{\partial x} + Ap \frac{\partial v}{\partial x} \quad \text{et} \quad Y = \frac{\partial U}{\partial y} + Ap \frac{\partial v}{\partial y}.$$

En différenciant, il vient

$$\begin{aligned} \frac{\partial X}{\partial y} &= \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} + A \frac{\partial p}{\partial y} \frac{\partial v}{\partial x} + Ap \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y}, \\ \frac{\partial Y}{\partial x} &= \frac{\partial^2 U}{\partial y \partial x} + A \frac{\partial p}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial y} + Ap \frac{\partial^2 v}{\partial y \partial x}. \end{aligned}$$

En retranchant la seconde égalité de la première, on a, avec la notation des déterminants fonctionnels,

$$(42) \quad \begin{cases} \frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x} = A \frac{\partial(v, p)}{\partial(x, y)} \\ \frac{\partial(v, p)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial v}{\partial x} \frac{\partial p}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial y} \frac{\partial p}{\partial x}. \end{cases}$$

Nous appellerons l'équation (42) *première équation fondamentale*. On peut la regarder comme la relation la plus générale obtenue en ayant égard au premier principe. Elle confirme avec une netteté particulière l'inégalité (39), qui montre que l'expression $dQ = Xdx + Ydy$ n'est pas la différentielle exacte d'une fonction des deux variables x et y , mais une expression différentielle du genre de celles que nous avons considérées dans B, page 435. Dans les trois cas particuliers (40), nous obtenons, au lieu de (42), les relations spéciales :

$$\begin{aligned} 1. \quad x = v, y = p; \quad \frac{\partial v}{\partial x} &= \frac{\partial p}{\partial y} = 1, \quad \frac{\partial v}{\partial y} = \frac{\partial p}{\partial x} = 0; \quad \text{par suite} \quad \frac{\partial(v, p)}{\partial(x, y)} = 1. \\ 2. \quad x = v, y = t; \quad \frac{\partial v}{\partial x} &= 1, \quad \frac{\partial p}{\partial y} = \frac{\partial p}{\partial t}, \quad \frac{\partial v}{\partial y} = \frac{\partial v}{\partial t} = 0; \quad \text{par suite} \quad \frac{\partial(v, p)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial p}{\partial t}. \\ 3. \quad x = p, y = t; \quad \frac{\partial p}{\partial y} &= 0, \quad \frac{\partial v}{\partial y} = \frac{\partial v}{\partial t}, \quad \frac{\partial p}{\partial x} = 1 \quad ; \quad \text{par suite} \quad \frac{\partial(v, p)}{\partial(x, y)} = - \frac{\partial v}{\partial t}. \end{aligned}$$

On obtient ainsi les relations suivantes, établies pour la première fois par CLAUSIUS entre les dérivées des fonctions h , l , a , e , c , et c_p , par rapport à v , p , et t :

$$(42, a) \quad \frac{\partial h}{\partial p} - \frac{\partial l}{\partial v} = A,$$

$$(42, b) \quad \frac{\partial a}{\partial t} - \frac{\partial e_p}{\partial v} = A \frac{\partial p}{\partial t} = A(p_0 - A \frac{\partial v_0}{\partial v}),$$

$$(42, c) \quad \frac{\partial e}{\partial t} - \frac{\partial e_p}{\partial p} = A \frac{\partial v}{\partial t} = A v_0;$$

voir (29) et (30).

Ces relations de CLAUSIUS n'acquièrent leur grande importance que par combinaison avec d'autres formules, qui seront établies plus loin et qui découlent du *second* principe de la Thermodynamique. Les relations de CLAUSIUS ne peuvent isolément avoir beaucoup d'intérêt, puisqu'elles ne s'appliquent pas directement aux grandeurs qui nous intéressent, mais à leurs dérivées.

Nous avons supposé dans (30, b) que la quantité de chaleur dL , dépensée dans le travail extérieur, était égale à $A p dv$. Dans le cas général, nous pouvons écrire la grandeur dL , correspondant à un changement d'état infiniment petit dx et dy , sous la forme

$$dL = L_x dx + L_y dy.$$

On a alors

$$X dx + Y dy = \frac{\partial U}{\partial x} dx + \frac{\partial U}{\partial y} dy + L_x dx + L_y dy;$$

on en déduit

$$X = \frac{\partial U}{\partial x} + L_x,$$

$$Y = \frac{\partial U}{\partial y} + L_y,$$

et par suite

$$(42, d) \quad \frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x} = \frac{\partial L_x}{\partial y} - \frac{\partial L_y}{\partial x}.$$

Cette équation est une généralisation de la formule (42).

10. Le cycle de Carnot. — Nous avons nommé *cycle* l'ensemble des changements d'état d'un corps, tels qu'à leur achèvement le corps revienne au même état qu'il possédait au début du cycle; nous avons aussi appelé respectivement *source chaude* et *source froide* l'ensemble des corps extérieurs auxquels le corps considéré emprunte ou cède de la chaleur. Nous avons dit en outre qu'une transformation est *réversible*, quand le corps peut la parcourir aussi bien dans un sens que dans l'autre. Dans les deux cas, le corps passe par les mêmes états, mais l'ordre dans lequel ces états se succèdent est ren-

versé. Nous avons parlé en détail des conditions de réversibilité et d'irréversibilité des cycles. Nous pouvons désigner la source chaude et la source froide sous le nom commun de *source de chaleur*, la première se représentant comme une source positive, la seconde comme une source négative.

Nous allons maintenant considérer quelques propriétés des cycles. Nous avons vu que si un cycle réversible est accompli d'abord dans un sens, ensuite dans l'autre, le résultat final est *nul*, c'est-à-dire que l'ensemble des deux transformations ne produit aucun changement dans le monde extérieur. Le corps, qui subit ces deux transformations, revient après chacune à son état initial; mais de plus la source chaude et la source froide de la première transformation servent respectivement, dans la seconde, de source froide et de source chaude, c'est-à-dire reprennent les quantités de chaleur cédées ou rendent celles qu'elles avaient reçues. Il s'ensuit que nous pouvons ajouter deux telles transformations contraires à des transformations données quelconques, sans changer leur résultat. C'est sur cela que repose la possibilité de décomposer un cycle réversible donné en plusieurs transformations. Considérons le cycle ABCDA (fig. 146); menons une ligne quelconque BD et ajoutons au cycle les deux transformations BD et DB. Il est clair que le cycle donné est identique à l'ensemble des transformations ABDA et BCDB. On peut de la même manière décomposer un cycle quelconque en un nombre arbitraire de cycles distincts.

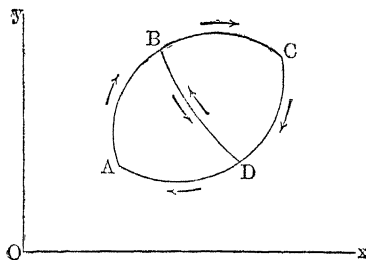


Fig. 146

Lorsqu'un corps parcourt un cycle réversible, il reçoit, en certaines parties de cette transformation, de la chaleur de la source chaude; en d'autres, il en cède à la source froide. Désignons la première quantité de chaleur par Q_1 , la seconde par Q_2 . Quand $Q_1 > Q_2$, nous dirons que le cycle est parcouru dans le sens direct. Nous appellerons Q_1 la chaleur dépensée, Q_2 la chaleur transportée de la source chaude à la source froide. La différence $Q_1 - Q_2 = q$ est employée à produire du travail; nous nommerons q la chaleur dépensée utilement. Lorsqu'un cycle réversible est accompli dans le sens direct, la chaleur dépensée Q_1 empruntée à la source chaude est donc en partie (Q_2) transmise à la source froide, en partie ($q = Q_1 - Q_2$) employée à produire du travail. Si le cycle est parcouru dans le sens contraire (sens rétrograde), le corps reçoit la quantité de chaleur Q_2 de la source froide, qui maintenant joue le rôle de source chaude; les forces extérieures exécutent sur le corps un travail, dont le résultat est l'apparition dans le corps d'une quantité équivalente de chaleur q ; enfin le corps cède à la source chaude, qui joue maintenant le rôle de source froide, la quantité de chaleur $Q_1 = Q_2 + q$.

Tout ce que nous venons de dire devient particulièrement manifeste, lorsque nous prenons pour variables indépendantes v et p ; on a alors $q = A\sigma$, voir (37, d) et fig. 145, page 464, de sorte que $Q_1 = Q_2 + A\sigma$ ou

Le rapport de la chaleur dépensée utilement q à la chaleur totale dépensée Q s'appelle le rendement ou coefficient économique du cycle, que ce cycle soit réversible ou non. En désignant ce coefficient par τ , nous avons

$$(44) \quad \tau = \frac{q}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}.$$

Un cycle, dans lequel un corps emprunte la chaleur Q_1 à une source chaude formée d'un seul corps extérieur dont la température est t_1 , et cède la chaleur Q_2 à une source froide formée également d'un seul corps extérieur de température t_2 , présente un intérêt particulier ; supposons $t_1 > t_2$.

Lorsqu'un tel cycle est accompli par un corps dans le sens direct, on obtient comme résultat le transport de la chaleur (Q_2) du corps extérieur le plus chaud au corps extérieur plus froid et la transformation d'une certaine quantité de chaleur (q) en travail effectué par le corps intermédiaire lui-même (premier groupe de transformations).

Si le cycle est parcouru dans le sens rétrograde, on obtient comme résultat le transport de la chaleur (Q_2) du corps extérieur le plus froid au corps extérieur plus chaud et la transformation en chaleur (q) d'une certaine quantité de travail accomplie par les forces extérieures sur le corps intermédiaire (second groupe de transformations).

Nous appelons ici *transformation* le transport de la chaleur d'un corps à un autre, ainsi que son changement en travail et inversement. Lorsque le cycle est réversible, le premier aussi bien que le second groupe de transformations sont réalisables ; mais s'il est irréversible, un seul groupe est possible.

Parmi les cycles réversibles, le cycle de CARNOT (SADI CARNOT, fils du grand CARNOT de la Révolution et oncle de l'ancien Président de la République, enlevé en quelques heures, par une attaque de choléra, le 24 août 1832, à 36 ans) possède une importance théorique et historique spéciale. Ce cycle,

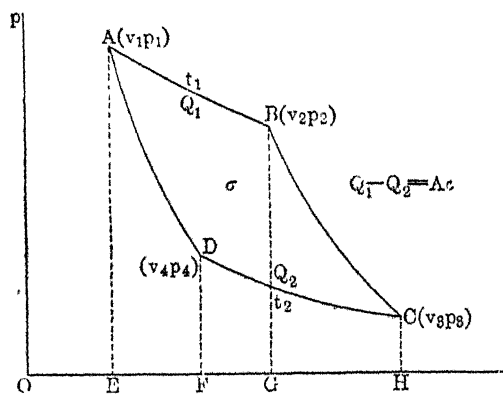


Fig. 147

représenté par la figure 147, se compose de deux modifications isothermiques et de deux modifications adiabatiques. Prenons v et p pour variables indépendantes, et commençons le cycle à partir de l'état déterminé par le point A : soient alors v_1 le volume, p_1 la pression et t_1 la température. Le corps est

entouré par une source chaude dont la température est t_1 , et il se dilate *isothermiquement* jusqu'à prendre le volume v_2 , sa pression devenant égale à p_2 . Cette modification est représentée par l'isotherme AB. En se dilatant, le corps fournit un travail, qui est mesuré par la surface ABGE; en outre, un certain travail r_1 est accompli à l'intérieur du corps, qui est équivalent (puisque $t = \text{const.}$) à l'accroissement $U_2 - U_1$ de l'énergie potentielle du corps. Il est évident que la quantité de chaleur Q_1 , cédée par le corps extérieur qui forme la source chaude, est

$$Q_1 = A \times \text{aire ABGE} + U_2 - U_1.$$

Le corps se détend alors *adiabatiquement* jusqu'au volume v_3 , tandis que sa pression devient égale à p_3 ; en même temps un travail extérieur est effectué, égal à l'aire BCHG, aux dépens de l'énergie du corps lui-même, qui décroît de U_2 à U_3 , l'énergie potentielle pouvant d'ailleurs augmenter. Ceci donne

$$U_2 - U_3 = A \times \text{aire BCHG}$$

ou

$$0 = A \times \text{aire BCHG} + U_3 - U_2.$$

La température du corps tombe de t_1 à t_2 . Ensuite le corps est entouré par une source froide, dont la température est t_2 , et comprimé jusqu'à ce que son volume devienne v_4 et sa pression p_4 , ces valeurs étant choisies de façon que, par le point D de l'isotherme CD, qui représente cette modification, passe l'adiabatique du point A. Les *forces extérieures* produisent alors le travail DCHF; la quantité de chaleur, qui est équivalente à ce travail, est en partie (Q_2) cédée à la source froide, en partie dépensée pour l'accroissement $U_4 - U_3$ de l'énergie potentielle du corps. On a donc

$$Q_2 = A \times \text{aire DCHF} + U_4 - U_3.$$

Enfin le corps est comprimé *adiabatiquement*, jusqu'à ce que l'état v_1, p_1 soit atteint, et la température redevient égale à t_1 , tandis que les forces extérieures produisent le travail ADFE, qui sert à augmenter l'énergie du corps de U_4 jusqu'à U_1 ; on a par suite

$$U_1 - U_4 = A \times \text{aire ADFE}$$

ou

$$0 = A \times \text{aire ADFE} + U_4 - U_1.$$

En ajoutant les deux premières égalités, ainsi que les deux dernières, puis en retranchant, il vient :

$$(44, a) \quad Q_1 - Q_2 = A \times \text{aire [ABGE} + \text{BCHG} - \text{DCHF} - \text{ADFE}],$$

$$(44, b) \quad Q_1 - Q_2 = A \times \text{aire ABCD} = A\sigma,$$

ce qui est d'accord avec (43), page 471.

Considérons le cas particulier où le travail à l'intérieur du corps est nul; l'énergie du corps reste alors invariable, quand il est soumis à une modification isothermique. On a par suite $U_2 = U_1$, $U_1 = U_3$ et nous obtenons l'égalité intéressante

$$(44, c) \quad \text{aire } BCHG = \text{aire } ADFE,$$

quelles que soient les deux isothermes et les deux adiabatiques. On a en outre

$$Q_1 = A \times \text{aire } ABGE, \quad Q_2 = A \times \text{aire } DCHF$$

et

$$(44, d) \quad Q_1 - Q_2 = A \times \text{aire } [ABGE - DCHF];$$

on a dans ce cas

$$\sigma = ABCD = ABGE - DCHF.$$

Calculons le coefficient économique du cycle de CARNOT pour un gaz parfait, en utilisant quelques formules du Tome I, qui seront d'ailleurs établies de nouveau dans le Chapitre suivant. Dans l'expansion isothermique d'un gaz parfait, le travail r est

$$(45, a) \quad r = RT \log \frac{v_2}{v_1},$$

où R est la constante de l'équation d'état $pv = RT$ et T la température absolue. Dans une modification *adiabatique*, on a l'équation $Tv^{k-1} = \text{const.}$, qui donne, pour l'adiabatique AD (fig. 147), en posant $T_1 = t_1 + 273$, $T_2 = t_2 + 273$,

$$T_1 v_1^{k-1} = T_2 v_2^{k-1},$$

et pour l'adiabatique BC

$$T_1 v_2^{k-1} = T_2 v_3^{k-1}.$$

Ces deux équations fournissent la relation remarquable

$$(45, b) \quad \frac{v_2}{v_1} = \frac{v_3}{v_4}.$$

La formule (45, a) donne

$$Q_1 = Ar_1 = ART_1 \log \frac{v_2}{v_1} \quad \text{et} \quad Q_2 = Ar_2 = ART_2 \log \frac{v_3}{v_4}.$$

En tenant compte de (45, b), nous pouvons écrire

$$Q_2 = ART_2 \log \frac{v_2}{v_1}.$$

Introduisons ces valeurs de Q_1 et Q_2 dans l'expression (44) de r_1 ; nous obtenons l'expression suivante du *coefficient économique du cycle de CARNOT pour un gaz parfait* :

$$(46) \quad r_1 = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Ce coefficient est donc *égal au rapport entre la différence des températures de la source chaude et de la source froide et la température absolue de la source chaude*. Si le cycle a lieu entre la vapeur d'eau bouillante et la glace fondante, on a $T_1 = 373$, $T_2 = 273$ et

$$(46, a) \quad r_1 = \frac{100}{373} = 0,268,$$

ou approximativement

$$r_1 = \frac{1}{15}.$$

De la formule (46) se déduisent encore quelques conséquences intéressantes. On peut en effet l'écrire de la manière suivante :

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1},$$

ou

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}.$$

La quantité de chaleur cédée par la source chaude et la quantité de chaleur reçue par la source froide, dans le cycle de CARNOT, sont entre elles comme les températures absolues des sources.

Nous pouvons aussi écrire :

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

Changeons les notations; supposons que Q_1 et Q_2 désignent les quantités de chaleur *fournies* par les deux sources, de sorte que Q_2 désigne une grandeur *négative* (égale à $-Q_2$ dans l'ancienne notation). L'équation précédente prend alors la forme

$$(46, b) \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

Il résulte du *premier principe* que

$$(46, c) \quad Q_1 + Q_2 > 0,$$

$Q_1 + Q_2$ désignant la chaleur totale reçue par le corps dans le cycle et transformée en travail mécanique; on a, d'après (44, b),

$$Q_1 + Q_2 = A\sigma.$$

On voit donc que la somme des quantités de chaleur reçues dans le cycle réversible de CARNOT est équivalente au travail produit, et par suite n'est pas nulle, tandis que la somme des quotients de ces quantités de chaleur par la température absolue de la source correspondante, est égale à zéro.

11. Le principe de Le Chatelier-Braun. — Nous nous sommes occupé, dans ce qui précède, du premier principe de la Thermodynamique; nous allons passer maintenant à l'étude plus difficile du *second principe*. Nous verrons que ce dernier permet non seulement, comme le premier, de découvrir de nouvelles dépendances régulières *quantitatives* entre les phénomènes dans les milieux inanimés, mais aussi de prévoir l'aspect *qualitatif* de ces phénomènes. L'une des particularités principales du second principe consiste en ce qu'il détermine *le sens*, dans lequel s'effectue une transformation physique sous des conditions données. Nous essaierons, dans le prochain paragraphe, de caractériser d'une manière plus complète le second principe.

Comme *introduction* à nos considérations ultérieures, nous envisagerons d'abord le principe de LE CHATELIER-BRAUN. Il donne *moins* que le second principe, car il n'apprend rien au sujet des lois *quantitatives* des phénomènes physiques; mais, ce qu'il a de commun avec le second principe est très intéressant : il permet d'indiquer *le sens*, dans lequel a lieu une transformation physique dans des circonstances déterminées. On pourrait croire que le principe de LE CHATELIER-BRAUN, placé à côté du second principe qui donne beaucoup plus que lui, n'a aucune importance; il n'en est rien. L'application du second principe à l'analyse des phénomènes physiques met en jeu des connaissances élevées et exige une grande circonspection dans les déductions; ces dernières se présentent d'ailleurs sous une forme mathématique, qui est loin d'être toujours maniable. Au contraire, le principe de LE CHATELIER-BRAUN apparaît comme une *règle* simple, qu'il est facile de se rappeler, et, notamment à ce dernier point de vue, il peut rendre des services inestimables. Il permet non seulement de retenir des dépendances régulières complexes entre les phénomènes, mais aussi de s'orienter rapidement dans bien des cas difficiles et même de prédire des faits nouveaux. Ce principe devrait être beaucoup plus connu qu'il ne l'est et surtout, il devrait être introduit dans l'enseignement élémentaire, à la place du second principe que l'on ne peut rendre commodément accessible.

Le principe, dont nous allons actuellement nous occuper, a été d'abord posé partiellement par VAN T'HOFF dans ses *Etudes de Dynamique chimique*; LE CHATELIER (1884) l'a généralisé le premier, en indiquant ses multiples applications et en montrant qu'il faisait rentrer les phénomènes chimiques *réversibles* dans la classe des phénomènes *réciroques*, à laquelle G. LIPPMANN (1876) a rattaché de son côté les phénomènes électriques réversibles (voir Tome IV); BRAUN l'a soumis ensuite (en 1887 et plus en détail en 1888) à une étude approfondie et a établi sa nécessité logique.

Soit un corps ou un système, qui se trouve dans un état déterminé. Si le corps est soumis à une action extérieure, il se produit, dans ce corps, des changements, qui se traduisent par une variation quantitative de l'un au

moins des paramètres déterminant l'état du système. Le principe de LE CHATELIER-BRAUN indique dans quel sens varie le paramètre en question, s'il devient plus grand ou plus petit. Ce principe s'énonce de la manière suivante : *Toute action extérieure produit, dans un corps ou dans un système, un changement, dont le sens est tel que la résistance opposée par le corps ou le système à l'action extérieure augmente.* Mais, pour déterminer dans quel cas la résistance est augmentée, il faut déjà connaître un autre phénomène physique, pouvant avoir lieu dans le corps ou dans le système. Le principe considéré suppose donc toujours une relation déterminée entre les sens respectifs de deux transformations, qui peuvent avoir lieu dans le corps ou dans le système. Si l'une des transformations est connue, le principe indique la nécessité de la seconde et le sens dans lequel elle se produit.

On peut encore formuler autrement le principe de LE CHATELIER-BRAUN. L'action extérieure se traduit par la variation directe d'un certain paramètre x , qui détermine l'état du corps ou du système. En même temps, un autre paramètre y varie, dans un sens tel que la variation du paramètre x , c'est-à-dire l'effet direct de l'action extérieure, diminue. Le paramètre x supporte, pour ainsi dire, directement l'action extérieure, mais le paramètre y lui vient en aide.

La transformation (variation du second paramètre y), qui a lieu dans le corps, augmente donc le pouvoir de résistance du corps contre l'action extérieure tendant à modifier son état. Le corps se défend, pour ainsi dire, contre l'action extérieure et tend, en quelque sorte, à l'affaiblir le plus possible. On peut dire aussi que le corps a une tendance à maintenir, autant qu'il est en son pouvoir, son état sans changement, à garder sa situation actuelle.

Si on attribue à la faculté d'accommodation des animaux et des plantes la signification suivante, à savoir que, sous l'influence des actions extérieures, il se produit dans les organismes des changements, qui augmentent le pouvoir que possèdent ces organismes de résister à ces actions extérieures, on peut considérer le principe de LE CHATELIER-BRAUN comme une extension à la substance inanimée de la faculté d'accommodation.

Nous allons maintenant montrer, sur toute une série d'exemples, comment s'applique le principe de LE CHATELIER-BRAUN ; nous choisirons ces exemples dans toutes les parties de la Physique, aussi bien dans celles que nous avons déjà étudiées que dans celles qui suivront. Nous examinerons plus en détail les premiers exemples ; pour les autres, de courtes indications suffiront.

1. La pression extérieure agissant sur un corps est augmentée brusquement. Le paramètre directement affecté est le volume v du corps, de sorte que nous avons $x = v$; mais la diminution de v est accompagnée d'une variation de la température, et l'on a $y = t$. Dans quel sens aura lieu cette dernière variation ? D'après le principe de LE CHATELIER-BRAUN, la variation de t doit augmenter le pouvoir de résistance du corps contre l'action extérieure qui tend à diminuer son volume ; elle doit donc produire par elle-même un accroissement du volume. De là, découle immédiatement la proposition suivante : un corps, qui se dilate quand on l'échauffe, doit s'échauffer par une augmentation de la pression, c'est-à-dire par une diminution du volume ; un corps, qui se

contracte quand on l'échauffe (l'eau au-dessous de 4°), doit se refroidir par une augmentation de la pression.

Cette proposition sera établie thermodynamiquement dans la suite, et nous l'envisagerons alors également au point de vue *quantitatif*, c'est-à-dire que nous calculerons la grandeur de la variation de température. Le principe de LE CHATELIER-BRAUN résout, comme nous le voyons, sans aucun calcul, la question au point de vue purement *qualitatif*. L'action extérieure contraire, autrement dit une diminution brusque de la pression, doit aussi produire une variation contraire de la température.

Nous avons affaire, dans l'exemple considéré, à *deux* transformations physiques : variation du volume v par échauffement et variation de la température t par augmentation de la pression. Nous avons supposé que la première transformation a lieu, pour le corps donné, dans un sens *connu* et nous avons ensuite, à l'aide du principe de LE CHATELIER-BRAUN, déterminé le sens de la *seconde* transformation. Inversement, nous pouvons supposer connu le sens de la seconde transformation et nous demander dans quel sens se modifie le volume v par l'échauffement du corps. Ici l'échauffement joue le rôle d'action extérieure et la température t est le paramètre directement affecté ; on a $x = t$. Le second paramètre $y = v$ doit varier dans un sens tel que $x = t$ soit *diminué* ; autrement dit, lorsqu'un corps s'échauffe (ou se refroidit) par un *accroissement de la pression*, il doit se dilater (ou se contracter), quand on l'échauffe.

2. L'extension d'une tige ou d'un fil offre un exemple analogue. La cause extérieure est actuellement l'accroissement de l'effort de traction ; le paramètre x directement affecté est la longueur l du fil et le second paramètre y est encore la température t . Comme précédemment, le principe indique que si un fil s'allonge par échauffement, il doit se refroidir dans une extension ; si, au contraire, il se raccourcit par échauffement (caoutchouc étiré), il doit s'échauffer dans une extension. Cette conclusion, comme celle qui précède et toutes celles qui suivent, peut également prendre la forme réciproque.

3. Soit donné un système, formé d'une substance sous deux états différents, la notion d'*état* étant prise au sens élémentaire et étroit du mot. Tel est le cas pour les deux états solide et liquide (glace et eau), solide et gazeux (glace et vapeur d'eau), liquide et gazeux (eau et vapeur d'eau), ou quand il s'agit de deux modifications allotropiques d'une même substance (soufre prismatique et soufre octaédrique). Nous verrons plus loin que les deux parties d'un tel système se nomment *phases* et le système lui-même *diphase*. Appelons *seconde phase* celle dans laquelle se transforme l'autre (la première) par élévation de température. Le système diphase, dans les circonstances considérées (pression p), ne peut exister qu'à la température t de transformation. Lorsque la pression p est donnée, la température t de transformation s'établit d'elle-même (glace-eau) ; quand la température est donnée, la pression correspondante p s'établit d'elle-même (eau-vapeur saturée). Le rapport μ du poids de la substance dans la seconde phase au poids dans la première constitue l'un des paramètres déterminant l'état du système.

Supposons maintenant que le système reçoive de l'extérieur une certaine

quantité de chaleur Q , la pression restant constante. Le paramètre directement affecté est la température ($x = t$). Mais aussitôt a lieu un accroissement de μ , c'est-à-dire qu'une partie de la première phase passe dans la seconde, et ce passage est *toujours* accompagné d'une *absorption de chaleur*. La *chaleur latente* de transformation d'un état dans un autre (fusion, vaporisation, transformation allotropique) est dépensée dans le travail intérieur. On a donc $y = \mu$ et nous pouvons dire que la chaleur latente, qui fait passer la première phase dans la seconde, doit toujours être une grandeur *positive*.

4. Il en est exactement de même d'un corps partiellement dissocié, par exemple de la vapeur d'iode, qui se dissocie partiellement suivant la formule $I^2 = I + I$, ou de CO^2Ca , qui se dissocie partiellement en CaO et CO^2 . Tout *apport de chaleur* augmente la dissociation, qui est liée à une *absorption* de chaleur latente.

5. Considérons un système chimique en équilibre stable. Tout échauffement déplace l'équilibre dans le sens où la réaction chimique s'effectue avec *absorption de chaleur*. L'élévation de la température favorise donc les réactions *endothermiques*. Ainsi, l'ozone, l'acétylène et le cyanogène se forment facilement à de très hautes températures, tandis que d'autres substances, dont la formation a lieu exothermiquement, se décomposent, par exemple l'oxyde de carbone ($2CO = C + CO^2$).

6. Supposons qu'un des systèmes diphasés envisagés ci-dessus soit soumis à une augmentation de pression. Dans quel sens variera la grandeur μ , c'est-à-dire s'effectuera le passage d'une phase dans l'autre? En considérant notre principe comme exprimant la faculté d'accommodation de la matière, nous trouvons immédiatement la réponse. La phase, qui doit se former à partir de l'autre, est celle qui possède *le plus faible volume spécifique*. Lorsque la *seconde* phase possède, comme c'est le cas général, le plus grand volume, il se produit, par augmentation de la pression, une transformation de la seconde phase dans la première. Cette transformation est liée à un dégagement de chaleur et, dans de tels systèmes, à une pression extérieure plus grande doit correspondre une température d'équilibre plus élevée. Mais, quand la *seconde phase* possède le volume spécifique le plus faible, comme cela a lieu dans le système glace-eau ou dans le cas de la transformation de AzO^3AzH^4 à $82^{\circ},5$ environ (voir plus loin), il doit se produire, par augmentation de la pression, un passage de la première phase à la seconde; en même temps a lieu une consommation de chaleur et la température du nouvel état d'équilibre doit être inférieure à celle du premier état.

7. De même, dans la dissociation, une augmentation de la pression doit *agir* sur le degré de dissociation, dans un sens tel que le corps qui se forme possède le plus petit volume spécifique. Lorsque la dissociation n'est pas accompagnée d'un changement de volume, comme dans le cas de $2HI = I^2 + H^2$ par exemple, la variation de pression n'a pas d'influence sur le degré de dissociation.

8. Quand un système chimique est comprimé à température constante, l'équilibre se déplace dans le sens où la réaction chimique est liée à une *diminution* de volume.

9. On introduit, dans un liquide pur, un corps soluble, un sel par exemple. Comment varie la température? Le principe de LE CHATELIER-BRAUN indique que le sens de la variation de température doit être tel qu'elle s'oppose le plus possible à la dissolution; il y aura donc refroidissement.

10. Un corps soluble est introduit dans un système diphasé solide-liquide, par exemple un sel dans un mélange de glace et d'eau. Dans quel sens, la température étant maintenue constante, se déplace l'équilibre du système, c'est-à-dire a lieu le passage d'une phase à l'autre? Le principe de LE CHATELIER-BRAUN répond: dans un sens tel que la concentration de la solution qui se forme soit la plus faible possible. Ceci correspond évidemment à l'accroissement de la phase liquide; une partie de la phase solide fond.

11. Un sel est introduit dans un liquide en contact avec sa vapeur. Pour la même raison que dans le cas précédent, la température étant maintenue constante, une partie de la vapeur se condense. La tension de la vapeur d'une solution doit être plus faible que celle de la vapeur du liquide pur.

12. Une solution saturée, renfermant un excès de la substance dissoute, est soumise à un échauffement. Se produira-t-il une nouvelle dissolution ou la séparation d'une partie de la substance dissoute? Nous pouvons répondre que c'est la transformation accompagnée d'une absorption de chaleur qui doit se produire; d'où la conclusion immédiate: une élévation de température fait croître la solubilité d'une substance, quand la dissolution est accompagnée d'un refroidissement et elle la fait décroître, lorsque la dissolution est accompagnée d'un échauffement. Inversement, quand la solubilité augmente en même temps que la température, la dissolution est accompagnée d'un refroidissement: si, au contraire, la solubilité diminue lorsque la température s'élève ($\text{SO}^1\text{Fe} + 7\text{H}^2\text{O}$ entre 98° et 156° , $3\text{SO}^1\text{Cd} + 8\text{H}^2\text{O}$ au-dessus de 68° , SO^1Mn au-dessus de 57° , voir Tome I), la dissolution est accompagnée d'un échauffement.

13. Une solution saturée, renfermant un excès de la substance dissoute, est soumise à une augmentation de pression. Une nouvelle dissolution a lieu, si la dissolution est liée à une diminution de volume, et, au contraire, une séparation partielle de la substance dissoute se produit, lorsque la dissolution est liée à un accroissement de volume.

14. L'aire de la surface d'un liquide est augmentée; dans quel sens varie la température du liquide? Dans celui qui correspond à un accroissement de la tension superficielle. Comme la tension superficielle diminue toujours par échauffement, la température du liquide doit baisser (voir plus loin), quand on augmente l'aire de la surface de ce liquide.

15. On peut tirer du domaine des phénomènes électriques et magnétiques quantité d'exemples d'application du principe de LE CHATELIER-BRAUN; nous nous contenterons d'en citer quelques-uns.

Un élément de pile est échauffé; dans quel sens varie la force électromotrice? Elle croît, lorsque l'élément se refroidit pendant le passage du courant et diminue s'il s'échauffe.

Un élément de pile est soumis à une augmentation de pression; dans quel sens varie la force électromotrice? Elle croît, si les réactions chimiques, qui

se produisent pendant le passage du courant dans l'élément, sont accompagnées d'une diminution de volume ; elle baisse, si ces réactions sont liées à un accroissement de volume.

Un courant électrique traverse une soudure ; comment varie la température de la soudure, en dehors de l'échauffement ordinaire dû au courant (c'est à-dire de l'effet JOULE) ? La variation de la température de la soudure a un sens tel que le courant électrique qu'elle produit est opposé au courant primitif donné (phénomène de PELTIER).

Lorsqu'on fait passer, par un canal étroit ou à travers une cloison percuse, un liquide qui se trouve en circuit fermé, il naît dans ce circuit un courant électrique, dont le sens est tel que le phénomène d'endosmose électrique qu'il produit tend à chasser le liquide dans le sens opposé à celui de son mouvement.

Les phénomènes de la polarisation électrolytique, de la piézoélectricité, de la pyroélectricité, de l'induction, les relations entre la déformation mécanique et le magnétisme, etc. fournissent d'autres exemples que nous aurons l'occasion d'envisager dans le Tome IV.

Nous ajouterons quelques indications sur la découverte du principe que nous considérons actuellement et auquel, en France, on donne le nom de LE CHATELIER seul. Les expériences de BERTHELOT sur l'éthérification, de H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE sur la réduction des oxydes avaient montré, en ce qui concerne l'action de masse, une relation bien nette entre le sens de la réaction et celui de la variation de masse. VAN T'HOFF avait fait une observation analogue, en ce qui concerne l'effet des variations de température, et formulé ce qu'il avait appelé le principe de l'équilibre mobile, qui n'est que l'extension, aux phénomènes de dissociation, d'une remarque de LAVOISIER et LAPLACE relative aux changements d'état physique. Mais son énoncé était incomplet et partiellement inexact ; il n'avait considéré que les phénomènes chimiques proprement dits, en laissant de côté la dissolution, et avait négligé de définir les conditions de concentration dans lesquelles devaient être mesurées les chaleurs de réaction. Or ces chaleurs de réaction varient considérablement et peuvent même changer de signe suivant les conditions de l'expérience. Enfin, il avait à tort spécifié que ces chaleurs devaient être mesurées à volume constant, quand, en réalité, ce doit être à pression constante. LE CHATELIER (1884) a fait voir que ces observations ne représentaient que des cas particuliers d'une loi beaucoup plus générale et d'une rigueur absolue qui régit tous les phénomènes de dissociation. Elle peut s'énoncer ainsi : *Toute transformation infiniment petite d'un système en équilibre chimique, qui est produite par la variation d'un seul des facteurs de l'équilibre, s'effectue dans un sens tel qu'elle tende à produire une variation en sens inverse du facteur considéré.* LE CHATELIER classe en deux groupes les facteurs de l'équilibre : les *facteurs externes*, température, pression, force électromotrice, et les *facteurs internes*, condensation et état de chacun des corps en réaction. Une élévation de température produit une réaction avec absorption de chaleur, qui tend par suite à faire baisser la température du système. Une augmentation de pression produit une réaction avec absorption de travail mécanique ou

diminution de volume, c'est-à-dire qui tend à faire baisser la pression, etc. On voit, d'après l'énoncé, que la quantité de chaleur, de travail doit être mesurée à tensions fixes et dans une transformation infiniment petite s'effectuant à partir de l'état actuel d'équilibre.

L'application de cette loi aux phénomènes de dissolution a conduit LE CHATELIER à reconnaître ce fait, nullement soupçonné, que la variation de solubilité d'un sel ne dépend que du signe de sa chaleur de dissolution. Cette chaleur de dissolution doit, d'après l'énoncé donné plus haut, être mesurée pendant la transformation infiniment petite. C'est donc la chaleur de dissolution dans une liqueur infiniment voisine de la saturation, mesurée à la température considérée et à pression constante.

L'exactitude de cette loi a été contestée en s'appuyant sur des expériences relatives au butyrate et à l'isobutyrate de chaux ; mais LE CHATELIER a fait voir que les mesures calorimétriques invoquées étaient inexactes et, poussant les mesures jusqu'à 100°, il a montré que les changements de signe dans la variation de solubilité de ces sels donnaient une nouvelle vérification de la loi en question.

On a, par contre, opposé à LE CHATELIER comme antériorité une observation de PACCHON sur la solubilité du sulfate de soude. Ce savant avait montré que le signe de la variation de solubilité de ce sel sous ses deux états dépendait du signe de la chaleur de dissolution. Mais cette conclusion avait été déduite des valeurs particulières de la tension de vapeur des dissolutions du sel ; elle n'avait donc aucun caractère de généralité, et même les formules employées semblaient indiquer qu'elle n'était pas exacte dans tous les cas.

LE CHATELIER a établi expérimentalement que le même principe était encore vérifié dans la dissolution mutuelle des liquides, notamment dans celle de la nicotine et de l'eau.

Enfin LE CHATELIER et MALLARD en ont donné des applications non moins concluantes, au cours de leurs expériences sur les transformations dimorphiques de l'iodure d'argent, de la boracite ou sur la dissociation de l'acide carbonique dans la combustion des explosifs gazeux. Dans l'un et l'autre cas, l'effet d'une augmentation de pression et de température est bien celui prévu par la loi énoncée.

LE CHATELIER seul ou en collaboration avec G. MOURET (1891) est parvenu à déduire le principe actuel de la thermodynamique, en suivant en particulier une méthode de GIBBS dont nous parlerons dans la suite. A la même époque, il est arrivé à une démonstration encore plus simple, en rayant le mot *calorique* de l'énoncé que CARNOT a donné de son principe (voir plus loin) :

Partout où il peut y avoir rétablissement d'équilibre..., il peut y avoir production de puissance motrice... Réciproquement, partout où l'on peut consommer de cette puissance, il est possible d'occasionner une rupture d'équilibre... (Réflexions sur la puissance motrice du feu, p.p. 7 et 9).

On doit sous-entendre que le système est isolé, c'est-à-dire ne communique avec l'extérieur que par l'intermédiaire d'organes qui ne peuvent rien conserver de la puissance motrice qu'ils transmettent ; tels seraient un arbre de transmission, un circuit électrique fermé. La puissance motrice est ce que

l'on appelle encore, avec LORD KELVIN, l'*énergie utilisable* ; c'est de l'énergie dont nous pouvons disposer sous un mode (chaleur, électricité, travail, énergie chimique) et à une tension (température, pression, force électromotrice) quelconques. La réciproque du principe revient à dire que, pour éloigner un système de sa position d'équilibre, il faut que, simultanément, un second système se rapproche de la sienne. Enfin, dans le cas limite où le corps en équilibre se déplace sans cesser d'être en équilibre, il n'y a ni dépense, ni production de puissance motrice. Des considérations analogues se présentent dans le mémoire que F. BRAUN a publié en 1888.

Le célèbre principe énoncé en 1884 par LE CHATELIER n'est pas la seule forme que son auteur, puis d'autres physiciens, en particulier GOUX, aient donnée aux lois du déplacement de l'équilibre. Dans un travail très intéressant, RAVEAU (1909) s'est proposé de montrer avec quelle facilité des remarques évidentes, que nous signalerons plus tard, sur des phénomènes très simples où interviennent des *liaisons amovibles*, conduisent à des relations dont il suffit d'affirmer la généralité pour retrouver diverses formes connues du principe de LE CHATELIER ; il a envisagé, en particulier, les deux cas suivants : le déplacement de l'équilibre à température constante, avec variation de volume et (en général) de pression ; le déplacement de l'équilibre à pression constante, avec mise en jeu de chaleur et (en général) variation de température ; plus généralement, il a établi une inégalité, déjà donnée par GIBBS, qui permet de retrouver, en les complétant, tous les énoncés déjà connus, et de mettre en évidence quels sont les paramètres x et y (page 477) dont la variation simultanée doit être considérée. EHRENFEST (1909) a donné également une démonstration très générale, mais en supposant connu le second principe de la Thermodynamique. LE CHATELIER a fait récemment observer que les différentes façons d'exposer les principes essentiels de la Thermodynamique peuvent être très différentes quant à la forme, comme nous l'expliquerons dans le paragraphe suivant, mais sont identiques au fond. Ici, il ne s'agit pas seulement de trouver un énoncé qui, au point de vue philosophique, soit plus ou moins satisfaisant ; le principe de LE CHATELIER-BRAUN présente de si nombreuses et si importantes applications, qu'il est désirable d'étudier la forme qui permettra de l'introduire le plus rapidement possible dans l'enseignement élémentaire.

12. Remarques générales sur le second principe de la Thermodynamique. — La partie de l'étude de l'énergie calorifique, qui est consacrée au second principe de la Thermodynamique, se distingue d'une manière très particulière des vues théoriques adoptées dans tous les autres domaines de la Physique, aussi bien par son caractère général que par la méthode suivie pour lui donner une forme scientifique. C'est là, au début, une source de difficultés tout à fait exceptionnelles. Lorsqu'on aborde l'étude du second principe, on s'attend à trouver, dans ce chapitre de la Physique, à peu près les mêmes méthodes de recherche avec lesquelles on est familiarisé dans les autres régions de la philosophie naturelle. Au lieu de cela, on rencontre des propositions énoncées d'une manière axiomatique ou même simplement ex-

primées sous forme analytique, de nombreuses généralisations établies avec une logique qui est loin de paraître absolue, des affirmations auxquelles on donne une portée extrêmement étendue, qui cependant ne sont pas démontrées rigoureusement et ne semblent plus ou moins vérifiées que par la considération de quelques exemples particuliers.

Les difficultés deviennent encore plus grandes, lorsqu'on s'adresse à des auteurs différents. On se trouve alors en présence des méthodes scientifiques les plus dissemblables et une certaine concordance apparaît seulement dans les équations finales. On constate surtout que les propositions axiomatiques fondamentales sont énoncées de manières si diverses qu'il est à peine possible de reconnaître entre elles une parenté même éloignée, et avec les points de départ change toute la construction de l'édifice scientifique.

Nous allons chercher à faciliter la tâche du lecteur, en faisant d'abord ressortir le caractère spécial de l'étude du second principe et les raisons pour lesquelles les propositions axiomatiques fondamentales peuvent être exprimées de façons si différentes, pourquoi ce chapitre peut et doit être construit d'une manière toute autre que celle adoptée dans les autres parties de la Physique théorique.

Pour établir une théorie, *dans les autres parties de la Physique*, on emploie les deux méthodes suivantes :

1. L'observation ou l'expérimentation ont donné une certaine *loi* rigoureuse ou même exacte seulement d'une manière approximative, qui sert de départ au raisonnement. De cette loi découlent, par voie déductive, des conséquences qui sont, dans la mesure possible, vérifiées par l'expérience.

2. Une *hypothèse* est construite d'après les causes ou le caractère général d'un groupe de phénomènes ; on tire de cette hypothèse, comme ci-dessus, des conséquences que l'on vérifie expérimentalement.

Ce qu'il y a de commun dans ces deux méthodes de construction scientifique, c'est que le point de départ est formé par une proposition clairement exprimée et regardée, du moins à l'origine, comme vraie ; nous l'appellerons la proposition A. Cette proposition A est le *centre* de la théorie que l'on veut établir ; on en tire, suivant différentes directions, des conséquences, qui conduisent à des propositions plus particulières B_1, B_2, B_3, \dots , etc. Chacune de ces propositions peut, à son tour, par l'étude approfondie de certaines questions ou par une plus grande particularisation, conduire à de nombreuses propositions tout à fait spéciales C_1, C_2, C_3, \dots , etc. Ainsi prend peu à peu naissance un chapitre de la Physique théorique, où se décompose la substance et en même temps s'accroît le contour de l'édifice scientifique avec ses innombrables ramifications. Le point de départ A reste invariable, car s'il changeait toute la construction scientifique s'écroulerait. On pourrait, pour employer un terme imagé, appeler *centrifuge* ce mode de formation de la Physique théorique ; partant d'un centre, la doctrine scientifique s'étend dans toutes les directions, et la méthode suivie est purement *déductive, descendant toujours du général au particulier*.

La théorie qui repose sur les deux principes de la thermodynamique a un tout autre caractère.

Il faut remarquer en premier lieu qu'il s'agit ici non pas, comme dans toutes les autres régions de la Physique, d'un groupe plus ou moins étroitement délimité de phénomènes physiques, mais de l'ensemble de toutes les transformations physiques qui se produisent dans la partie du monde extérieur accessible à notre observation.

La considération de l'ensemble de toutes les transformations a d'abord éveillé l'idée qu'il existe une loi générale, régissant tous les phénomènes physiques et déterminant leur aspect *purement quantitatif*. Le premier principe de la Thermodynamique, sous sa forme la plus générale, qui est le principe de la conservation de l'énergie, apparaît comme l'expression claire, définitive et complète de cette loi.

Mais l'étude ultérieure des faits naturels et les conceptions des savants, en particulier celles de SADI CARNOT (1824), qui ont été développées ensuite (vers 1855) par CLAUSIUS et W. THOMSON (LORD KELVIN), ont fait naître la conviction que l'ensemble de tous les phénomènes physiques est régi par une seconde loi, qui définit surtout l'aspect *qualitatif* des phénomènes, c'est-à-dire le sens dans lequel ils s'écoulent. *Il existe incontestablement une loi universelle A embrassant tout*, qui détermine dans quel sens le cours des transformations physiques est possible, et dans quel sens il ne l'est pas. La question est donc avant tout de trouver cette loi centrale, d'en déduire ensuite, par la voie déductive ordinaire, toutes les conséquences et de développer ainsi un nouveau domaine théorique dans la Physique. Comme précédemment, de la loi A découlera alors une série de lois très générales B_1, B_2, B_3, \dots , de celles-ci des lois particulières C_1, C_2, C_3, \dots , de ces dernières des lois encore plus spéciales D_1, D_2, D_3, \dots , etc.

Mais, nous connaissons seulement l'existence de la loi A, l'affirmation de cette existence constituant l'une des plus profondes et des plus grandes idées scientifiques, peut-être la plus profonde et la plus grande, et nous ne pouvons encore qu'exprimer l'espoir que le génie humain sera capable d'en saisir la forme.

Au moment présent, nous pouvons admettre que l'essence même de la proposition A n'est pas encore pleinement connue, que l'on n'est pas encore arrivé à formuler nettement ce qui est central ou absolument fondamental dans le second principe; il est extrêmement probable que telle est la réalité actuelle. Pour parler plus rigoureusement, nous en sommes toujours à chercher la proposition A et nous ne pouvons assurer d'une façon certaine qu'elle sera jamais trouvée, que même sa compréhension complète soit à la portée de l'esprit humain. Il se pourrait notamment que l'essence du second principe soit liée à des propriétés de l'ensemble du monde sortant des limites de ce qui nous est accessible.

Le problème scientifique qui se pose devant nous consiste, par conséquent, à se rapprocher le plus possible de la proposition A et à découvrir le domaine le plus étendu sur lequel elle porte effectivement; ce domaine, dépendant de A, comporte des prolongements innombrables. A l'intérieur de cette région se trouvent les propositions très générales B, les propositions plus particulières C, celles encore plus spéciales D, etc. Chacune de ces propositions est le point de

départ d'un ensemble théorique très ramifié, qui possède d'autant plus d'étendue que la proposition que l'on considère se trouve plus près de la proposition A. Si l'une de ces propositions est trouvée, le développement du domaine qui lui correspond se fait par la voie déductive ordinaire, c'est-à-dire par la méthode que nous avons appelée plus haut centrifuge.

Comme la proposition A est inconnue, la partie de la Thermodynamique qui nous occupe a dû historiquement se développer de la manière suivante. La considération d'un groupe déterminé, *étroitement délimité*, de phénomènes physiques a conduit à conclure à l'existence d'une certaine proposition, se rapportant uniquement à ce groupe. Cette proposition n'a pas été établie, mais *devinée* et formulée d'une manière axiomatique. En comparant les conséquences qui en découlent, c'est-à-dire tout le domaine scientifique qui en dépend, avec les résultats de l'observation, il a pu être démontré que la proposition était certainement exacte. Supposons que ce soit la proposition E_1 . De la considération d'un autre groupe de phénomènes a été tirée de la même manière une proposition E_2 ; ensuite peut-être une proposition E_3 , etc. Guidé par certaines analogies, on a alors vu que toutes les propositions E étaient contenues dans une autre plus générale D_1 . *Il ne peut être question d'une déduction de la proposition D_1 des propositions E*; tout au plus le passage des propositions E à la proposition D_1 peut-il être rendu plus ou moins plausible par des idées inductives de nature générale. Bien entendu, toutes les propositions E déjà connues et les domaines qui en dépendent doivent résulter de la proposition D_1 . *La proposition D_1 est exprimée sous forme axiomatique. Mais, en dehors des propositions connues E_1, E_2, E_3 , etc., il en découle encore une série de nouvelles E_7, E_9, E_{11}, \dots , qui donnent naissance à des prolongements correspondants de domaine. Si on étudie à fond tout le domaine embrassé par la proposition D_1 , qui renferme les domaines inférés auparavant, découlant des propositions E_1, E_2, E_3, \dots , on peut, par comparaison avec les résultats des observations, arriver à cette conclusion que la proposition D_1 doit être regardée comme certainement exacte.*

D'autres propositions D_2, D_3, \dots peuvent être trouvées de la même manière. Toutes ces propositions peuvent être comprises dans une proposition plus générale C_1 , qui cependant *ne peut pas être démontrée*, mais doit être devinée et énoncée axiomatiquement. Cette proposition embrasse, en dehors du domaine scientifique déjà étudié, encore un nouveau domaine étendu, dont l'étude conduit à reconnaître l'exactitude absolue de la proposition C_1 .

Le reste du chemin se découvre maintenant. Des propositions C_1, C_2, \dots , on réussit à s'élever à des propositions très générales B_1, B_2, B_3, \dots , qui, toutes ensemble, ou même *chacune en particulier*, embrassent le domaine complet des phénomènes physiques. Si, comme c'est effectivement le cas, *chacune* des propositions B s'applique à *tous* les phénomènes physiques, ces propositions ne peuvent être indépendantes. Elles ne sont que des expressions différentes d'une même vérité axiomatique; en termes imagés, elles représentent des aspects divers de la proposition A, si même l'une d'entre elles n'est complètement identique à cette proposition A.

On voit nettement, par ce qui vient d'être exposé, que la théorie fondée

sur le second principe de la Thermodynamique présente un tout autre caractère que celui des autres parties de la Physique théorique. Son domaine s'est développé *non par voie purement déductive, mais, au début, d'une manière toujours inductive*. La tendance constante à suivre une direction vers un centre inconnu, c'est-à-dire une tendance *centripète* et non centrifuge, est manifeste. La vérité est que chaque pas, dans la direction du centre, a ouvert de nouveaux domaines périphériques, qui ont été étudiés par la méthode ordinaire, centrifuge pour ainsi parler.

Peut-être ces remarques générales aideront-elles les lecteurs à surmonter les difficultés auxquelles nous avons fait allusion en commençant.

Il nous reste encore à parler d'un point très important, dont l'omission pourrait expliquer bien des méprises.

Comme on l'a dit, le second principe de la Thermodynamique est actuellement représenté par une série de propositions B_1, B_2, B_3, \dots , dont chacune doit être considérée comme une *manière de formuler* le second principe. Chacune de ces propositions peut être actuellement prise comme point de départ ou comme base de toute la théorie.

Peut-on réellement se contenter de l'une de ces propositions, c'est-à-dire peut-on construire tout l'édifice de la Thermodynamique, en laissant de côté le premier principe, sur une *seule* proposition axiomatique, ou faut-il, pour des phénomènes particuliers quelconques, lui ajouter encore une autre proposition auxiliaire, également introduite axiomatiquement ? Nous allons donner une réponse catégorique à cette question : *le second principe, autant qu'il s'applique à toutes les transformations physiques, peut être exprimé par une proposition unique formulée axiomatiquement*. Quelle que soit, parmi les diverses manières possibles ou proposées d'énoncer ce principe, celle que l'on choisisse, la signification de la proposition sera toujours que, pendant la transformation physique, une certaine grandeur ou bien reste invariable, ou bien varie dans un sens déterminé (augmente, par exemple), mais que sous aucune circonstance cette grandeur ne peut varier dans le sens opposé (diminuer, par exemple). Deux cas sont donc possibles : un état *statique*, pour ainsi dire, quand la grandeur reste invariable, et un état *dynamique*, lorsqu'elle varie dans un sens déterminé. Mais nous avons vu qu'il existe des transformations réversibles et des transformations irréversibles. Il est évident que, *pour les transformations réversibles, le cas statique est seul possible*, car si la grandeur, dans une transformation réversible, varie dans le seul sens possible, elle varierait dans la transformation inverse (qui est aussi supposée possible) dans le sens contraire, ce qui est inadmissible. Dans les transformations irréversibles, où la réversion est impossible, cette manière de raisonner est en défaut, et la question reste pendante de savoir si, dans de telles transformations, la grandeur doit toujours varier ou, au contraire, si elle peut seulement varier. La réponse à cette question particulière, en l'état actuel de nos connaissances relativement au second principe, ne peut être trouvée dans l'une des manières de le formuler. Lorsque, par suite, on dit toujours que, dans une transformation irréversible, le cas dynamique est seul possible, c'est-à-dire que la grandeur doit varier, ceci est une nouvelle proposition, qui complète le second principe.

Nous avons donc affaire à une proposition principale et à une proposition complémentaire indépendante. L'exactitude de l'une aussi bien que de l'autre doit être vérifiée par l'expérience.

13. Les travaux de Carnot et de Clausius sur le second principe de la Thermodynamique. — Nous allons maintenant considérer, dans leur ordre historique, les travaux fondamentaux qui ont conduit à la connaissance du second principe. Nous nous bornerons aux plus importants, sans chercher à épuiser la question complexe et très vaste de la signification réelle du second principe.

En regardant la chaleur comme un agent indestructible et en étudiant les conditions dans lesquelles une provision de chaleur peut donner du travail (dans les machines à vapeur, par exemple), CARNOT est arrivé à la conclusion que la chaleur ne peut produire du travail que lorsqu'elle passe d'un corps chaud à un corps froid, en d'autres termes quand elle tombe d'une certaine température à une température plus basse. L'analogie avec les circonstances dans lesquelles l'eau peut fournir du travail, à savoir en tombant d'un certain niveau à un autre plus bas, l'a conduit à considérer la chute de la chaleur comme l'origine du travail. La chaleur Q , enlevée à la source chaude et transmise *intégralement* à la source froide, fournit dans sa chute, d'après CARNOT, un travail r . Le rapport

$$(46, d) \quad \eta = \frac{r}{Q}$$

représente le coefficient économique du cycle, durant lequel le corps emprunte la quantité de chaleur Q à la source chaude, cède la même quantité Q à la source froide et effectue le travail r . Dans la transformation inverse, la chaleur Q est élevée de la température t_1 au niveau t_2 , ce qui nécessite une dépense de travail r , fourni par les forces extérieures. En partant des notions précédentes, CARNOT a démontré le théorème suivant :

THÉORÈME DE CARNOT. *Le coefficient économique d'un cycle réversible accompli entre une source chaude et une source froide, autrement dit le rapport du travail r à la chaleur transmise de la source chaude à la source froide, est indépendant de la nature, c'est-à-dire de la substance du corps, qui parcourt le cycle. Cela signifie que quand des corps P et P' parcourent le même cycle et quand les quantités de chaleur transmises Q sont les mêmes pour les deux corps, les quantités de travail obtenues r et r' doivent être identiques.* CARNOT a démontré ce théorème à l'aide du principe de l'impossibilité d'un *perpetuum mobile*, c'est-à-dire d'un gain de travail tiré de rien, sans qu'il y ait variation de quelque chose. L'exactitude de ce principe ne faisait aucun doute longtemps ayant l'apparition de la doctrine de l'énergie et de sa conservation. La démonstration donnée par CARNOT lui-même est la suivante. Supposons que l'on ait $r > r'$ et parcourons le cycle dans le sens direct avec le corps P , dans le sens inverse avec le corps P' . Le résultat est le suivant : les corps P et P' reviennent l'un et l'autre à leur état primitif ; la chaleur Q passe de la source chaude à la source froide et inversement, de sorte qu'il ne se produit non plus aucun

changement dans ces dernières. En outre, dans la première transformation, on recueille le travail r ; dans la seconde, on dépense le travail r' . Le résultat final est le gain de travail $r - r'$ tiré de rien, ce qui est impossible. On démontrerait de même que le cas où $r < r'$ est impossible et que, par suite, on doit avoir $r = r'$.

Cette démonstration repose sur une notion inexacte de la nature même de la transformation cyclique. Nous savons que la chaleur enlevée à la source chaude *ne passe pas entièrement* à la source froide, mais qu'une partie de cette chaleur constitue l'origine du travail r . L'exactitude du théorème lui-même reste donc douteuse. Le grand mérite de CARNOT est d'avoir cependant indiqué que la possibilité d'obtenir du travail aux dépens d'une provision de chaleur disponible est subordonnée au passage de la chaleur d'un corps chaud à un corps froid. L'ouvrage de CARNOT a été publié en 1824 ; il est intitulé *Réflexions sur la puissance motrice du feu*. Pendant un quart de siècle, il est resté presque inconnu ; seul CLAPEYRON (1834) a développé, pendant ce laps de temps, les idées de CARNOT et les a rendues plus faciles à comprendre par l'introduction de la méthode de représentation graphique des transformations. CLAUSIUS et W. THOMSON (LORD KELVIN), en modifiant les idées de CARNOT, ont donné presque simultanément (1850) une base solide à ce que nous désignons aujourd'hui sous le nom de second principe de la Thermodynamique.

Lorsque la nouvelle doctrine, d'après laquelle la chaleur est une sorte de mouvement, s'est fait jour et qu'il est devenu évident que de la chaleur est *dépensée* pour produire du travail, la question s'est posée de reconnaître, parmi les résultats des recherches de CARNOT, ceux qui pouvaient subsister et être exprimés dans le nouveau langage. CLAUSIUS a trouvé que le théorème de CARNOT est effectivement exact, pourvu que l'on entende par coefficient économique le rapport du travail, ou de la chaleur utilement dépensée $q = Q_1 - Q_2$ qui lui est équivalente, à la chaleur totale Q_1 enlevée à la source chaude. La démonstration du théorème ainsi modifié ne peut pas toutefois être basée sur le principe de l'impossibilité d'un *perpetuum mobile* ; elle doit s'appuyer sur un autre principe, qui constitue le célèbre postulat de CLAUSIUS et qu'on peut regarder comme une expression, un peu spécialisée par son application à un cas particulier, du second principe de la Thermodynamique. Nous montrerons plus loin comment on peut généraliser ce postulat.

POSTULAT DE CLAUSIUS (1850). *La chaleur ne peut pas d'elle-même se transporter d'un corps froid sur un corps chaud.*

Les mots D'ELLE-MÊME ne donnent pas un sens très clair au postulat de CLAUSIUS, qui est plus aisé à comprendre, quand on le formule comme il suit : *Le passage de la chaleur d'un corps froid sur un corps chaud ne peut jamais être le RÉSULTAT UNIQUE d'une combinaison quelconque de transformations, s'effectuant dans les substances inanimées ou dans les êtres vivants.* Un tel transport est possible comme résultat de certaines transformations, mais seulement lorsqu'il y a concomitance de certaines autres transformations, dont la présence est une condition *sine quâ non* de cette possibilité.

Le point essentiel du postulat de CLAUSIUS est que le transport de chaleur peut parfaitement avoir lieu, mais qu'il ne se produit jamais *seul* : il est né-

cessairement accompagné par une autre transformation physique. Cette seconde transformation, dont la présence suffit pour rendre possible le transport de chaleur considéré, impossible sans elle, peut être un passage de chaleur d'un corps chaud à un corps froid, une production de chaleur par un travail, une diffusion entre deux gaz (BOLTZMANN), etc.

Le postulat de CLAUSIUS peut recevoir une généralisation extrêmement étendue. Toutes les transformations imaginables peuvent se diviser en deux groupes. Nous appellerons *positives* ou *naturelles* les transformations du premier groupe, *négatives* ou *artificielles* celles du second.

Aux transformations *positives* ou *naturelles* appartiennent notamment :

Le passage de la chaleur d'un corps chaud sur un corps froid ;

La production de chaleur par une dépense de travail ;

La diffusion mutuelle de deux gaz.

Aux transformations *négatives* ou *artificielles* appartiennent par exemple :

Le passage de la chaleur d'un corps froid sur un corps chaud ;

La production de travail par une dépense de chaleur ;

La séparation des gaz constituant un mélange.

Nous donnerons dans la suite une *définition* plus précise des transformations positives et négatives.

Le *postulat* de CLAUSIUS *généralisé* peut être exprimé par les propositions suivantes :

I. *Les transformations positives peuvent se produire d'ELLES-MÊMES.*

II. *Les transformations négatives ne peuvent jamais se produire d'ELLES-MÊMES, c'est-à-dire qu'elles ne peuvent jamais constituer UNIQUEMENT des transformations quelconques.*

III. *Une transformation négative ne peut avoir lieu que si une transformation positive a lieu en même temps.*

On voit immédiatement, par les exemples précédents, que les transformations positives peuvent se produire d'ELLES-MÊMES au sens *ordinaire* du mot, autrement dit peuvent être des transformations isolées, uniques, et cela s'observe en effet constamment. Qu'en ce même sens, les transformations négatives ne puissent se produire d'ELLES-MÊMES, cela se voit tout de suite pour quelques-unes d'entre elles. La proposition II dit que la combinaison de transformations quelconques ne peut non plus avoir pour résultante *unique* de telles transformations. Il ne s'ensuit pas qu'elles soient impossibles ; elles peuvent très bien se réaliser, mais pas *autrement* qu'accompagnées de transformations positives. Ces transformations positives ne peuvent disparaître, sans que subsistent en même temps des modifications nouvelles dans des corps quelconques du système, car une transformation positive est détruite par une transformation négative, et cette dernière, pour avoir lieu, doit nécessairement être accompagnée d'une nouvelle transformation positive.

Il est facile d'illustrer les trois propositions ci-dessus par quelques exemples. Dans tout choc et dans tout frottement, le travail se transforme de lui-même en chaleur. La conduction de la chaleur et le rayonnement calorifique transportent de la chaleur d'un corps chaud sur un corps froid. Dans la transformation directe de CARNOT, en même temps que le changement de la chaleur

en travail, a lieu un transport de chaleur de la source chaude à la source froide. Dans la transformation rétrograde de CARNOT, le transport de chaleur de la source froide à la source chaude est accompagné d'une dépense de travail, dont le résultat apparaît sous forme d'une quantité équivalente de chaleur.

Le postulat de CLAUSIUS a subi la critique de nombreux savants. HIRN, entre autres, a imaginé deux transformations, dont les résultats paraissent contredire le principe de CLAUSIUS. Mais CLAUSIUS est arrivé à démontrer que l'interprétation exacte de tout ce qui se passe dans ces transformations peut plutôt servir à confirmer qu'à combattre son postulat. Exposons et réfutons en même temps les objections de HIRN.

Considérons un cylindre ABCD (*fig. 148*) contenant un piston EF, de part et d'autre duquel se trouvent deux masses gazeuses à des températures différentes T_1 et T_2 . Supposons le piston et les parois du cylindre autres que la paroi AB imperméables à la chaleur, et admettons que la paroi AB soit en contact avec un corps à une température T'_1 plus grande que T_1 , mais plus petite que T_2 . Ce corps cède de la chaleur au gaz enfermé dans ABEF ; par suite, ce gaz éprouve une dilatation et pousse le piston EF ; il en résulte une compression adiabatique du gaz enfermé dans l'enceinte EFCD imperméable à la chaleur, et, par conséquent, une élévation de température de ce gaz. Ainsi de la chaleur a été transportée d'un corps à la température T'_1 à un gaz dont la température T_2 est plus grande que T'_1 .

Mais ce transport de chaleur n'est pas en contradiction avec le principe de CLAUSIUS. La chaleur est passée, il est vrai, du corps froid au corps chaud ; *mais il y a eu en même temps passage de chaleur du corps dont la température est T'_1 au gaz dont la température est T_1 , c'est-à-dire d'un corps chaud sur un corps froid*. Il est vrai que HIRN supposait T'_1 infiniment peu supérieur à T_1 ; mais que la différence $T'_1 - T_1$ soit infiniment petite ou finie, elle existe et, si elle est infiniment petite, l'échange de chaleur, ainsi que la dilatation et la compression des deux gaz, s'arrêtera dès que T_1 sera devenu égal à T'_1 , c'est-à-dire au bout d'un temps infiniment petit. La quantité de chaleur cédée sera de même ordre de grandeur que la différence $T'_1 - T_1$.

Passons à la deuxième objection de HIRN. Prenons deux cylindres A et B de même section (*fig. 149*), dans lesquels se meuvent deux pistons liés de telle sorte que l'un s'abaisse d'une quantité égale à celle dont l'autre s'élève. Ces deux cylindres sont imperméables à la chaleur et sont reliés par un canal de communication qui laisse passer la chaleur.

Supposons le piston du cylindre B au bas de sa course, le cylindre A rempli d'air à 0° et le tube de communication échauffé à 100° . Si nous soulevons le piston B, l'air à 100° contenu dans ce tube passe dans le cylindre B et est remplacé par une portion de l'air froid de A. Cet air froid se dilate et comprime l'air contenu dans les deux cylindres ; la température de l'air de A devient plus grande que 0° , celle de l'air de B plus grande que 100° . Si nous

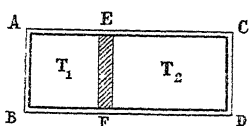


Fig. 148

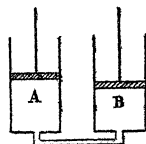


Fig. 149

continuons à soulever le piston B, une nouvelle quantité d'air à 100° pénètre dans B et en même temps une certaine quantité d'air froid de A s'échauffe à 100° dans le canal de communication ; une nouvelle compression se produit et la température s'élève dans chacun des cylindres. Le calcul montre que, lorsque le piston A est au bas de sa course, la température de l'air dans B est de 120° . Ainsi, dit HURN, on a pu échauffer de l'air jusqu'à 120° avec une source à 100° , sans qu'il y ait eu de travail dépensé, puisque le piston A s'est abaissé d'une quantité égale à celle dont B s'est élevé.

Mais cette objection est aussi facile à réfuter que la précédente. Il y a encore passage de la chaleur d'un corps chaud sur un corps froid, de la source qui maintient le tube de communication à 100° au gaz froid qui s'écoule de A. Une portion de cette chaleur sert à échauffer ce gaz ; une autre est employée à élever la température du gaz déjà passé dans B. Ainsi, il y a simultanément transport de chaleur d'un corps chaud sur un corps froid et transport de chaleur d'un corps froid sur un corps chaud, ce qui ne contredit pas le principe de CLAUSIUS.

Si l'on faisait l'expérience inverse, c'est-à-dire si l'on faisait passer l'air à 120° du cylindre B dans le cylindre A à travers le tube de communication maintenu à 100° , on trouverait que, lorsque le piston B est au bas de sa course, la température du gaz est redevenue 0° . Au premier abord, il semble encore que la chaleur est passée d'elle-même d'un corps froid à un corps chaud, du gaz dont la température finale est 0° à la source dont la température est 100° . En réalité, il y a eu en même temps passage de chaleur du gaz à 120° du cylindre B à la source, c'est-à-dire d'un corps chaud à un corps froid.

Les objections de HURN ne résistent donc pas à la critique. Il en est de même de celles qui ont été soulevées par RANKINE, EDDY, BARTOLI, TOLVER PRESTON, BURTON, WAND, DECHER, HOLZMANN et d'autres encore.

Jusqu'ici aucun phénomène n'a été découvert, qui contredise le postulat de CLAUSIUS. Au contraire, toutes les conséquences multiples et diverses, qui en ont été déduites, tous les rapports réguliers entre les différentes grandeurs physiques, qui ont pu être énoncés en le prenant pour point de départ, ont été reconnus exacts par la vérification expérimentale. Actuellement, le postulat de CLAUSIUS peut être considéré comme un fondement de la Science aussi inébranlable que le principe de la conservation de l'énergie.

Après avoir établi son postulat, CLAUSIUS a démontré l'exactitude du théorème de CARNOT, en l'énonçant d'une manière un peu différente (page 488).

THÉORÈME DE CARNOT MODIFIÉ PAR CLAUSIUS. — *Le coefficient économique d'un cycle réversible accompli entre une source chaude et une source froide, autrement dit le rapport de la chaleur utilement dépensée $q = Q_1 - Q_2$ à la chaleur totale dépensée Q_1 , prise à la source chaude, est indépendant de la nature, c'est-à-dire de la substance du corps, qui parcourt le cycle.*

DÉMONSTRATION. — Supposons que deux corps P et P' accomplissent un cycle réversible et que la quantité de chaleur q , utilement dépensée pour la production du travail r , soit la même pour les deux corps, mais que les quantités de chaleur transportées Q_2 et Q_2' soient différentes et qu'on ait, par exemple, $Q_2' > Q_2$. Parcourons le cycle avec le corps P dans le sens

direct, avec le corps P' dans le sens rétrograde. Nous obtenons comme résultat : 1. le passage de Q_2 de la source chaude à la source froide et la dépense de la quantité de chaleur q , enlevée à la source chaude pour produire le travail r ; 2. le passage de Q_2' de la source froide à la source chaude et la dépense du travail r , qui se transforme en chaleur cédée à la source chaude. Finalement les corps P et P' reviennent l'un et l'autre à leur état primitif, le travail r a été fourni par le corps P et le même travail a été effectué par les forces extérieures sur le corps P' ; en outre la chaleur $Q_2' > Q_2$ est passée d'un corps froid sur un corps chaud. Ce transport est le résultat *unique* des deux transformations, ce qui est impossible ; l'hypothèse $Q_2' > Q_2$ est donc inadmissible. On démontrerait de même que l'on ne peut avoir $Q_2' < Q_2$. On a donc $Q_2' = Q_2$ et il s'ensuit que $Q_1' = Q_2' + q$ et $Q_1 = Q_2 + q$ sont égaux ; enfin les coefficients économiques $q : Q_1$ et $q : Q_1'$ sont aussi identiques, ce qu'il fallait démontrer. On peut établir le même théorème, en supposant $Q_1 = Q_1'$, mais $Q_2' \neq Q_2$, et par suite q et r respectivement différents de q' et r' . La démonstration est alors basée sur l'impossibilité d'obtenir du travail à l'aide de la chaleur, comme résultat *unique* des deux transformations.

Appliquons le théorème au cycle de CARNOT ; nous voyons que l'expression du coefficient économique (46), page 475, établie dans le cas d'un gaz parfait, savoir

$$(46, c) \quad \eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

représente également le coefficient économique du cycle de CARNOT, pour un corps quelconque accomplissant ce cycle.

Nous allons démontrer que le coefficient économique η du cycle de CARNOT, à la plus grande valeur possible, c'est-à-dire que le coefficient η' d'une transformation réversible fermée quelconque, accomplie entre la même source chaude et la même source froide que le cycle de CARNOT, ne peut être plus grand que η . Supposons que, dans les deux cycles, la quantité de chaleur Q_2 soit transportée de la source chaude à la source froide, mais que les quantités de chaleur utilement dépensées soient respectivement q pour le cycle de CARNOT et $q' > q$ pour le cycle donné. Si on parcourt le cycle donné dans le sens direct et le cycle de CARNOT dans le sens rétrograde, on obtient, comme résultat *unique*, la transformation de la chaleur $q' - q$ en travail, ce qui est impossible. Il s'ensuit que $q' : Q_2$ ne peut être plus grand que $q : Q_2$, et par suite que $\eta' = q : (Q_2 + q')$ ne peut être aussi plus grand que $\eta = q : (Q_2 + q)$.

On peut aussi démontrer que $\eta' < \eta$, pour un cycle tout à fait quelconque, dans lequel T_1 et T_2 sont les températures extrêmes. Le nombre des sources chaudes et des sources froides peut être quelconque et, pour un cycle réversible, être infiniment grand. Nous n'indiquerons pas les démonstrations données par les différents auteurs. VALENTINER a montré à quelles conditions un cycle réversible doit satisfaire pour que η' prenne la valeur maxima η .

Nous avons vu que le cycle de CARNOT donne entre 100° et 0° la valeur

$\eta = 0,268\dots$, c'est-à-dire que moins de 27 % de la chaleur enlevée à la source chaude sont utilement dépensés. Le cycle, auquel l'eau est soumise dans les machines à vapeur, est très éloigné du cycle idéal de CARNOT. Il est accompagné de grandes pertes de chaleur et l'on ne doit pas par suite s'étonner si, pour ce cycle, η est une fraction encore plus petite. Il est dès lors manifeste que le travail obtenu directement à partir de la chaleur, dont le rôle est si grand dans la technique moderne, est non seulement très peu économique pratiquement, mais aussi théoriquement.

Une transformation négative n'est possible, comme nous l'avons vu, qu'accompagnée d'une transformation positive, et l'on peut dire que cette dernière *compense* la première. Nous appellerons une transformation négative et sa transformation positive compensatrice des transformations *équivalentes*.

Le cycle de CARNOT donne la *condition d'équivalence* d'une transformation positive et d'une transformation négative. La notion d'équivalence de deux phénomènes est indissolublement liée à la notion des *grandeurs équivalentes* déterminées par chacun des deux phénomènes. Lorsque les phénomènes sont équivalents, ces grandeurs doivent être égales en *valeur absolue*, mais peuvent ne pas avoir le même signe. L'équivalent σ_1 de la transformation de la chaleur q en travail ou inversement doit évidemment être de la forme $\sigma_1 = \pm q f_1(T)$, où T est la température du corps qui cède la chaleur q , ou du corps auquel la chaleur q est cédée. Le signe $+$ se rapporte à la transformation positive de travail en chaleur, le signe $-$ à la transformation négative contraire. L'équivalent σ_2 du transport de la chaleur Q d'un corps chaud à la température T_1 sur un corps froid à la température T_2 , ou inversement, doit être de la forme $\sigma_2 = \pm Q f_2(T_1, T_2)$, le signe $+$ se rapportant au premier transport, le signe $-$ au second. *Les transformations sont équivalentes*, quand leurs équivalents sont égaux en valeur absolue, c'est-à-dire lorsque $q f_1(T) = Q f_2(T_1, T_2)$, ou

$$(47, a) \quad - q f_1(T) + Q f_2(T_1, T_2) = 0.$$

Pour déterminer la forme des fonctions f_1 et f_2 , considérons le cycle de CARNOT. Dans une modification quelconque, toutes les transformations négatives doivent être compensées par des transformations positives équivalentes, de telle sorte que la somme de tous les équivalents correspondants soit nulle. Mais il peut en outre se produire encore des transformations positives quelconques, auxquelles correspondent des équivalents positifs. La somme de tous les équivalents, dans une modification quelconque, ne peut donc être que positive ou nulle. *Dans les transformations réversibles cette somme doit être nulle*, car si elle était positive, nous aurions, dans la transformation inverse, une somme négative, c'est-à-dire des transformations négatives non compensées, ce qui est impossible.

Pour le cycle de CARNOT, nous avons la formule

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

voir (46, c), d'où

$$(47, b) \quad -\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

Mais on a $Q_1 = q + Q_2$; nous obtenons par suite

$$(47, c) \quad -\frac{q}{T_1} + Q_2 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = 0.$$

Dans le cycle de CARNOT, la chaleur q de la source dont la température est T_1 se transforme en travail et la quantité de chaleur Q_2 passe de la source dont la température est T_1 à celle dont la température est T_2 . Comme la modification est réversible, la somme des équivalents de ces deux transformations doit être nulle. Avec les notations de l'égalité (47, a), nous avons ici

$$-qf_1(T_1) + Q_2f_2(T_1, T_2) = 0;$$

en comparant à (47, c), nous voyons que

$$(48) \quad f_1(T) = \frac{1}{T}, \quad f_2(T_1, T_2) = \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}.$$

L'équivalent de transformation de la chaleur q en travail, ou inversement, est donc $\pm \frac{q}{T}$; l'équivalent du passage de la chaleur Q de T_1 à T_2 , ou inversement est $\pm Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$, une transformation positive ayant un équivalent positif, et une transformation négative un équivalent négatif.

Considérons maintenant une transformation cyclique quelconque réversible ou non, dans laquelle une série de sources chaudes, de températures respectives T_1', T_1'', T_1''' , etc. cèdent successivement les quantités de chaleur Q_1', Q_1'', Q_1''' , etc. Chacune de ces quantités se divise en deux parties :

$$Q_1' = q' + Q_2', \quad Q_1'' = q'' + Q_2'', \text{ etc.},$$

q', q'', \dots se transformant en travail et Q_2', Q_2'', \dots étant cédées aux sources froides de températures $T_2', T_2'', \text{ etc.}$ Rien n'empêche d'ailleurs de conserver aussi ces notations, dans le cas où $Q_1' = q', Q_1'' = q'', \text{ etc.}$ se divisent en plusieurs parties, qui sont cédées à différentes sources froides. Il est clair que le nombre des sources froides peut ne pas être égal à celui des sources chaudes. Le postulat de CLAUSIUS, sous la forme qu'il vient de recevoir, donne

$$-\sum \frac{q}{T_1} + \sum Q_2 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \geq 0,$$

ou

$$\sum \frac{q}{T_1} - \sum \frac{Q_2}{T_2} \leq 0,$$

ou encore

$$\sum \frac{Q_1}{T_1} - \sum \frac{Q_2}{T_2} \leq 0.$$

Changeons maintenant de notations. Soit, d'une manière générale, Q la quantité de chaleur reçue d'une source quelconque, qui peut être une source chaude ($Q > 0$) ou une source froide ($Q < 0$), et soit T la température absolue de la source. Nous devons alors poser $Q_1 = Q$, $Q_2 = -Q$, $T_1 = T$, $T_2 = T$, et notre inégalité prend la forme suivante :

$$(49, a) \quad \sum \frac{Q}{T} \leq 0.$$

Si le nombre des sources chaudes et des sources froides est infiniment grand, nous obtenons, au lieu de (49, a),

$$(49, b) \quad \int \frac{dQ}{T} \leq 0.$$

Pour un cycle réversible, c'est le signe d'égalité qui convient. En effet, si, pour un cycle réversible, l'intégrale était plus petite que zéro, elle devrait, pour le même cycle parcouru en sens inverse, être plus grande que zéro, ce qui est impossible. Nous avons ainsi la célèbre proposition de CLAUSIUS :

Dans tout cycle réversible, on a

$$(50) \quad \int \frac{dQ}{T} = 0;$$

autrement dit, la somme des quantités de chaleur, empruntées par le corps aux sources de chaleur et divisées chacune par la température absolue de la source correspondante, ou ce qui revient au même, par la température absolue du corps (voir plus loin, pages 498 et 504), est égale à zéro.

Pour les cycles irréversibles, on a toujours

$$(50, a) \quad \int \frac{dQ}{T} < 0,$$

T désignant la température absolue de la source de chaleur, mais non celle du corps.

Tandis que pour les cycles réversibles, l'intégrale est certainement nulle, il n'existe pas de démonstration générale rigoureuse que la même intégrale doit toujours être négative pour les cycles irréversibles. Cette question a donné lieu à une littérature très étendue; nous signalerons simplement quelques considérations de E. CARVALLO (1899) qui visent à l'introduire dans les cours élémentaires.

A la fin du § 12 (page 487), nous avons indiqué qu'il faut, pour les transformations irréversibles, introduire une proposition auxiliaire. L'inégalité (50, a), où le signe \leq est remplacé par le signe plus particulier $<$, peut être considérée comme exprimant cette proposition auxiliaire. Nous avons affaire ici à un cas spécial d'une proposition beaucoup plus générale, d'après laquelle, dans toutes les formules de la Thermodynamique où deux grandeurs

peuvent être reliées soit par le seul signe d'égalité, soit par un signe d'inégalité *bien déterminé*, et où le signe d'égalité est absolument seul possible pour les transformations réversibles, le signe d'inégalité doit *toujours* être posé pour les transformations *irréversibles*.

Nous avons vu (page 449) que, pour les transformations irréversibles, les paramètres déterminant l'état d'un corps deviennent indéterminés. Lorsque, par exemple, la température de la source chaude ou celle de la source froide diffère d'une quantité finie de la température du corps qui parcourt le cycle, cette dernière température n'a pas une valeur déterminée pendant l'échauffement ou le refroidissement du corps. On voit par là que, dans l'inégalité (50, a), T ne peut être la température du corps, comme on l'affirme parfois à tort; T est la température des sources de chaleur supposées infiniment grandes.

Le fait que l'intégrale est *plus petite* pour les cycles irréversibles que pour les cycles réversibles peut se vérifier facilement *sur des exemples*.

1. Lorsque la température T de la *source chaude* est supérieure à la température du corps d'une quantité finie, les éléments positifs de l'intégrale diminuent.

2. Quand la température T de la *source froide* est inférieure à la température du corps d'une quantité finie, les éléments négatifs de l'intégrale augmentent.

3. Lorsque la *pression* extérieure est *inférieure* d'une quantité finie à celle du corps, celui-ci, en se dilatant, effectue un travail moindre que dans une transformation réversible et moins de chaleur est enlevée aux sources chaudes pour la production du travail; dans ce cas, les éléments positifs de l'intégrale diminuent.

4. Quand la *pression* extérieure est *supérieure* d'une quantité finie à celle du corps, et lorsque par suite les forces extérieures produisent, dans la compression du corps, un plus grand travail que pour une transformation réversible, une quantité de chaleur équivalente se dégage dans le corps et passe aux sources froides: les éléments négatifs de l'intégrale augmentent.

5. Dans le cas d'un *frottement* ou d'un *choc*, un excès de chaleur se dégage et passe aux sources froides, ou moins de chaleur est enlevée aux sources chaudes; il est évident que l'intégrale diminue encore.

AMAGAT (1908), dans un très intéressant travail, a cherché la valeur de l'intégrale de CLAUSIUS pour les cycles non réversibles. Il a montré qu'en l'absence de *résistances passives* (frottement extérieur ou intérieur), l'intégrale est nulle même pour les cycles non réversibles, conformément à une conclusion antérieure de P. DUFEM pour les cycles *fermés* considérés par ce dernier, si on l'écrit sous la forme

$$\iint \frac{dq}{T} = 0,$$

où dq et T se rapportent à un élément de volume du corps et où la seconde intégration s'étend à tous les éléments de volume.

De l'égalité (50) découle une conséquence importante, qui s'applique aux transformations réversibles en général :

Si A et B sont deux états d'un corps, on a, pour toutes les transformations réversibles qui font passer ce corps de l'état A à l'état B :

$$(50, b) \quad \int_A^B \frac{dQ}{T} = \text{const.} :$$

autrement dit, l'intégrale a toujours la même valeur ; en effet, avec deux telles transformations on peut former un cycle réversible, dans lequel l'une des transformations fait passer le corps de l'état A à l'état B, l'autre de l'état B à l'état A, et pour un cycle réversible l'intégrale est nulle. On peut généraliser ce résultat. Soit MN (fig. 150) une *adiabatique* ; on voit facilement que, pour toutes les transformations réversibles AB, AB', AB'', ..., la valeur de l'intégrale (50, b) reste aussi constante ; en effet, le long de MN les éléments de l'intégrale sont nuls, puisque $dQ = 0$.

Nous avons établi l'égalité (50), en introduisant la notion d'équivalence de transformations différentes. Mais PLANCK (1879) a fait une étude critique de la théorie des équivalents de CLAUSIUS, qui l'a conduit, par un examen plus

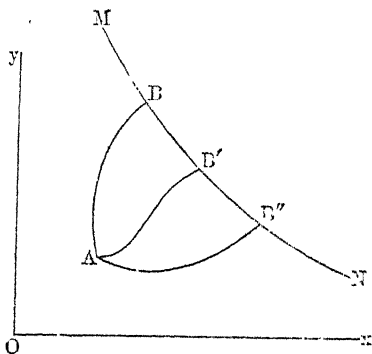


Fig. 150

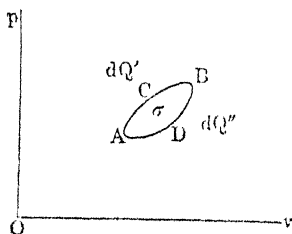


Fig. 151

rigoureux, à d'autres résultats. C'est pourquoi nous allons démontrer l'égalité (50) par une autre voie. Soient A et B (fig. 151) deux états infiniment voisins d'un corps, ACB et ADB deux transformations réversibles, dQ' et dQ'' les quantités de chaleur reçues par le corps dans ces transformations ; les quantités dQ' et dQ'' diffèrent l'une de l'autre d'un infiniment petit du second ordre. Pour le démontrer, choisissons v et p comme variables indépendantes ; ACBDA représente un cycle réversible, pour lequel $dQ' = dQ'' + A\sigma$, voir (37, d), page 465 ; or l'aire σ est une grandeur infiniment petite du second ordre et il doit par suite en être de même de la différence $dQ' - dQ''$.

Rappelons maintenant l'égalité (46, c), d'où nous avons tiré l'égalité (47, b), que nous écrirons actuellement

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

Changeons de notation et appelons Q_2 la chaleur (évidemment négative) cédée par la source froide; nous obtenons

$$(50, c) \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

Supposons qu'un corps accomplisse le cycle réversible AGHBA (*fig. 152*). Traçons une série d'adiabatiques infiniment voisines GB, CD, JK, etc. Elles décomposent le cycle considéré en une infinité de cycles GCDBG, CJKDC, etc., voir page 471. Cela posé, menons par les points G, C, J, ..., K, D, B, ... les isothermes GE, CL, KM, DF, etc., et envisageons l'un des cycles, GCDBG par exemple. Le long de GC est dépensée la chaleur dQ_1 reçue de la source chaude T_1 ; de même, le long de DB, la chaleur dQ_2 est reçue de la source froide. D'après ce qui a été démontré plus haut, nous pouvons admettre que dQ_1 a été reçue dans le passage de G à E, dQ_2 dans le passage de D à F, puisque $dQ = 0$ le long de CE et de BF. On voit par là que le cycle GCDBG peut être remplacé par le cycle de CARNOT infiniment petit GEDFG, et qu'en général tout cycle réversible peut être remplacé par une infinité de cycles de CARNOT infiniment petits. L'égalité (50, c) donne

$$\frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} = 0.$$

Ecrivons la même égalité pour les autres cycles de CARNOT CLKMC, etc., et ajoutons toutes les égalités ainsi obtenues; nous avons

$$\sum \left(\frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} \right) = 0.$$

Cette somme est relative à toutes les quantités de chaleur dQ reçues par le corps pendant le cycle, de sorte qu'en passant à la limite nous avons

$$\int \frac{dQ}{T} = 0,$$

c'est-à-dire l'égalité (50).

14 Travaux de Thomson, Boltzmann et autres sur le second principe de la Thermodynamique; le perpetuum mobile de seconde espèce. — Nous nous sommes arrêté au détail des travaux de CARNOT et de CLAUSIUS; mais nous ne ferons qu'indiquer brièvement les traits principaux des autres recherches sur le second principe de la Thermodynamique.

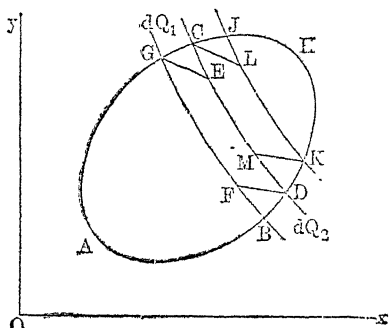


Fig. 152

W. THOMSON (LORD KELVIN) est parti, dans ses considérations, du postulat suivant :

POSTULAT DE THOMSON (1851). *Il est impossible d'obtenir du travail avec un corps quelconque, en le refroidissant au-dessous de la température du plus froid des corps qui l'entourent et sans autre changement.* En d'autres termes, la chaleur du plus froid des corps d'un système donné ne peut servir à produire du travail. W. THOMSON a reconnu lui-même que ce postulat ne diffère que par la forme de celui de CLAUSIUS.

On peut donner du postulat de W. THOMSON un autre énoncé, qui est extrêmement intéressant. Nous avons appelé, à la page 411, *perpetuum mobile* de première espèce une machine, qui fournirait indéfiniment du travail sans dépense d'énergie, et nous avons montré que le premier principe notamment pouvait être envisagé comme l'expression de l'impossibilité d'un *perpetuum mobile* de première espèce. Imaginons une machine, qui fournirait indéfiniment du travail, en utilisant l'énergie d'une source de chaleur très grande, pratiquement inépuisable, dont la température cependant *ne serait pas plus élevée* que celle des différents corps jouant un rôle dans le fonctionnement de la machine. Si une telle machine était possible, on pourrait utiliser la chaleur des océans, de l'atmosphère ou de l'écorce terrestre, qui constitueraient des sources d'énergie gratuites et inépuisables : cette machine procurerait à l'humanité des avantages aussi grands qu'un *perpetuum mobile* de première espèce. En dénommant une telle machine *perpetuum mobile de seconde espèce*, on peut formuler le postulat de W. THOMSON de la façon suivante :

Un perpetuum mobile de seconde espèce est impossible.

Le premier et le second principes de la Thermodynamique affirment donc que ni un *perpetuum mobile* de première espèce, ni un *perpetuum mobile* de seconde espèce ne sont possibles.

Un peu plus tard (1852), W. THOMSON a donné une nouvelle forme également très ingénieuse au second principe. On peut concevoir le passage de la chaleur d'un corps chaud à un corps froid, comme tendant à une répartition uniforme de la température et à ce qu'on peut nommer une *dégradation* de l'énergie calorifique. La transformation du travail en chaleur, c'est-à-dire le passage de l'énergie mécanique, en particulier de l'énergie du mouvement visible des corps, à l'énergie calorifique, qui est ensuite dégradée, représente aussi un premier pas vers la dégradation d'une provision d'énergie. Nous avons vu que ces transformations s'effectuent *d'elles-mêmes* dans la nature, tandis que les transformations inverses, où a lieu une restauration de la qualité primitive de l'énergie, doivent être accompagnées d'une transformation produisant une dégradation. W. THOMSON a tiré de là sa célèbre proposition, connue sous le nom de *postulat de la dégradation de l'énergie* (dissipation of energy) : *l'énergie répandue dans le monde tend à se dégrader, c'est-à-dire à se transformer en énergie calorifique uniformément répartie.*

Cet énoncé met bien en lumière la caractéristique la plus importante du second principe : cette proposition exprime l'existence d'une *tendance*, d'un *sens* dans les phénomènes naturels. Il existe un sens possible et un sens impos-

sible. Dans le sens possible, la nature peut avancer spontanément ou *d'elle-même*. Dans le sens inverse, aucun pas ne lui est possible *d'elle-même*. Chaque pas en arrière doit être compensé par un pas en avant. *Le second principe est la loi d'évolution du monde accessible à notre observation.* Suivant une formule donnée par PERRIN, un système isolé ne passe jamais deux fois par le même état; son évolution suit une marche nécessaire et il ne peut en remonter le cours.

De nombreux savants ont cherché à pénétrer le caractère intime du second principe et l'ont formulé de diverses manières. Nous allons encore indiquer ici quelques-unes de ces formes axiomatiques; nous considérerons plus tard celles qui sont basées sur la notion d'*entropie*.

PFAUNDLER remarque que la *valeur* de l'énergie consiste dans sa faculté de fournir du travail mécanique, qu'une répartition non uniforme de la température, c'est-à-dire la présence d'une source chaude et d'une source froide, est la condition nécessaire pour pouvoir tirer du travail de la chaleur, qu'enfin la tendance à la dégradation diminue la provision d'énergie utile. Partant de là, PFAUNDLER émet l'idée que la *matière*, comme support de l'énergie qui n'existe pas en dehors de la matière, tend à se dénaturer (entarten); l'énergie, au contraire, tend à se déprécier (entwerten).

OSTWALD (1888) et WALD (1889) ont développé des notions analogues.

BOLTZMANN envisage l'essence du second principe sous un point de vue tout à fait particulier. Nous avons déjà parlé à la page 457 de ses recherches profondes sur l'irréversibilité des transformations physiques. Nous reviendrons encore plus d'une fois sur ses travaux. Nous avons indiqué à plusieurs reprises que la chaleur est l'énergie d'un mouvement uniformément inorganisée et nous avons vu que ce mouvement est *le plus probable de tous*. Il doit s'établir de lui-même et tous les autres genres de mouvement, mieux organisés et par suite moins probables, doivent tendre à se changer dans ce mouvement uniformément inorganisé. BOLTZMANN montre que toutes les transformations positives représentent des passages d'un état moins probable à un état plus probable et que, par suite, *le second principe doit être compris comme la tendance de l'univers à passer des états moins probables aux états plus probables*. Les transformations *positives*, qui peuvent avoir lieu d'*elles-mêmes*, sont identiques aux transformations *irréversibles*, dans lesquelles un système de corps tend vers un état d'équilibre qui, parmi tous les états (*Konfigurationen*) possibles, est statistiquement le plus probable. Une transformation positive peut être annulée par une transformation *négative*, mais cela ne peut jamais arriver *de soi-même*, au sens de CLAUSIUS, sinon avec accompagnement d'une autre transformation positive. On voit immédiatement que si le *résultat* d'une transformation positive est atteint d'une manière réversible (passage de la chaleur du corps chaud au corps froid dans le cycle de CARNOT), cela ne peut avoir lieu qu'avec accompagnement d'une transformation négative, qui doit évidemment s'effectuer aussi d'une manière réversible. Nous verrons plus loin comment GIBBS (1902), par une généralisation géniale, a transporté les idées de BOLTZMANN dans le domaine de la Mécanique pure.

D'après PLANCK « il existe dans le monde une grandeur qui, dans toutes les

modifications naturelles, varie toujours exclusivement dans le même sens », et en conséquence il dit à un autre endroit :

« Toutes les transformations dans l'univers peuvent se classer :

« 1. En transformations, pour l'état final desquelles la nature n'a pas plus de prédilection que pour l'état initial et que l'on peut appeler *neutres*.

« 2. En transformations, pour l'état final desquelles la nature a plus de prédilection que pour l'état initial ; ce sont les transformations *naturelles*. »

Une transformation naturelle est une transformation positive ; une transformation neutre se compose d'une transformation négative et d'une transformation positive, qui se compensent exactement.

SCHILLER (1898) s'exprime de la manière suivante : « Il ne peut exister de moyen pour élever ou abaisser seulement la température d'un corps d'une manière permanente et réversible, simplement par un travail extérieur »,

OSTWALD a étudié, dans une longue série de travaux, le second principe de la Thermodynamique. On peut ranger ses recherches en deux groupes.

En 1892, OSTWALD a énoncé la proposition suivante : *Parmi toutes les transformations d'énergie possibles, celle qui, dans un temps déterminé, doit donner lieu au plus grand échange, se produira.* Cet axiome d'OSTWALD va, comme on le voit, plus loin que les deux principes de la Thermodynamique, car il indique, parmi tous les phénomènes possibles correspondant à ces deux propositions, celui qui se produira effectivement dans la nature. Nous mentionnerons simplement que C. NEUMANN, BOLZMANN, FORSTER, JANUSCHKE, DRESSSEL, GYÖSÜ et d'autres encore se sont occupés de l'étude de l'axiome d'OSTWALD.

Les nombreux et importants travaux d'OSTWALD ont suivi une autre direction et se rapportent encore à ce qu'il a appelé les *facteurs d'énergie*, d'après une idée due primitivement à RANKINE. Il a montré que toute énergie se présente comme le produit de deux facteurs, qu'il nomme *facteur d'intensité* et *facteur de capacité*. HELM a aussi appelé le second facteur *fonction de quantité* ; plus tard, il l'a désigné sous le nom de *facteur d'extensité*. Dans l'énergie de volume du corps classique de la Thermodynamique, la *pression* est le facteur d'intensité, et le *volume* le facteur d'extensité ; dans l'énergie de déformation d'un corps élastique, les *efforts* sont les intensités et les *déplacements* les extensités ; dans l'énergie de gravitation, le facteur d'intensité est le *poids* et le facteur d'extensité est la *hauteur* à laquelle on élève le poids ; dans l'énergie calorifique, nous verrons que le rôle du poids est rempli par ce qu'on appelle l'*entropie*, et le rôle de la hauteur par la *température*. Relativement aux facteurs d'intensité et d'extensité, HELM (1879) a énoncé le premier la proposition suivante : *Toute forme d'énergie tend à passer des endroits où elle a une plus ou moins grande intensité à des endroits où elle aura une intensité moindre. On la dit résolue, quand elle peut suivre cette tendance.* Nous mentionnerons au sujet de ce principe, outre les travaux de HELM, ceux de BOLZMANN, de PLANCK, d'AUERBACH, etc.

La question des limites, entre lesquelles le second principe est valable, offre un très grand intérêt. On peut l'envisager de différentes manières. Puisque le second principe peut, comme nous l'avons vu, être regardé comme une loi de probabilité, nous devons dire que l'accomplissement de cette loi dans tous les phénomènes naturels possède un degré de probabilité extrêmement élevé.

mais que pourtant il n'est pas absolument impossible qu'elle ne se trouve pas remplie. Supposons que l'univers, dans lequel ont lieu des phénomènes analogues à ceux que nous connaissons, soit si grand que le monde *astronomique* accessible à notre observation se comporte à l'égard de cet univers, comme un atome vis-à-vis d'un corps aussi gros que la Terre. Dans ce cas, il est *possible* qu'à chaque instant il y ait, dans l'univers, des domaines, pour lesquels le second principe perde *fortuitement* sa validité. Dans son ouvrage *Das Werden der Welten*, ARRHENIUS s'est placé à un autre point de vue. Il a développé une théorie cosmogénétique conduisant à l'hypothèse que, dans les couches superficielles d'une nébuleuse cosmique très étendue et de densité extrêmement petite, il peut arriver qu'un passage de chaleur d'un corps plus froid à un corps plus chaud soit possible.

On a fait, dans ces derniers temps, de nombreuses tentatives, pour trouver des transformations, dans lesquelles le second principe se trouve violé ; mais une analyse plus approfondie a montré qu'il s'agissait toujours d'une contradiction apparente. A ce genre de recherches appartient le paradoxe de W. WIEN (1894), qui a fait voir que, dans le passage de la lumière à travers deux nicols (Tome II), entre lesquels se trouve un corps où a lieu une rotation *magnétique* du plan de polarisation (Tome IV), le second principe n'est plus valable. Mais BRILLOUIN (1898) et PLANCK (1900) ont fait disparaître cette contradiction en tenant compte plus complètement de toutes les circonstances du phénomène, en particulier (PLANCK) de la réflexion de la lumière dans les prismes.

Un autre exemple est celui de la combinaison de miroirs et de corps imaginée par CORBINO (1908), qui s'illumine dans le champ magnétique (effet de ZEEMANN, voir Tome IV). LANE a établi que la non-validité du second principe est encore ici seulement apparente.

D'un tout autre caractère sont les multiples essais qui ont été faits pour démontrer que les mouvements *browniens* ne satisfont pas au second principe. Le botaniste anglais BROWN a remarqué en 1827 que de très petits corpuscules, qui sont en suspension dans un liquide, sont affectés d'un mouvement de trépidation perpétuel. La grandeur de ces corpuscules ne doit pas dépasser $4 \mu = 0^{\text{mm}},004$; si elle est d'environ $0^{\text{mm}},01$, on observe un mouvement de progression en zigzag, analogue à celui que l'on attribue aux molécules d'un gaz. Actuellement, on admet en général que ces mouvements visibles sont provoqués par les chocs des molécules du liquide et que, par suite, le mouvement *brownien* fournit une démonstration de la rectitude des hypothèses moléculaires cinétiques modernes. Nous ne pouvons aborder ici les nombreux travaux qui, dans ces dernières années en particulier, ont été consacrés aux mouvements *browniens* ; la plupart de ces travaux sont liés à l'étude de l'état colloïdal, où l'ultramicroscope (Tome II) joue un grand rôle. Parmi les recherches théoriques qui sont particulièrement importantes, nous mentionnerons celles d'EINSTEIN (1905), SMOLUCHOWSKI (1906) et LANGEVIN (1908) ; nous indiquerons aussi les travaux récents, de SVEDBERG, EHRENFEST, MOLISCH, ZSIGMONDY, JAHN, BODASZEWSKI, SEDDIG, et en France de FREDÉX, HENRI, DUCLAUX, DABROWSKI, LANGEVIN, COTTON et MOUTON, M. DE BROGLIE, CHAUDESAIGNES, en particulier PERRIN (1908, 1909).

GOUY (1888) a fait remarquer le premier que, dans les mouvements browniens, une consommation de chaleur (mouvement moléculaire) a lieu dans l'accomplissement d'un travail, sans compensation correspondante, ce qui suggère l'idée théorique d'utiliser le mouvement brownien pour faire fonctionner un mécanisme quelconque et pour obtenir ainsi un mouvement utilisable. Les mêmes vues ont été formulées par SMOLUCHOWSKI (1906) et OSTWALD (1907). SVEDBERG (1907) a indiqué le schéma de deux appareils, au moyen desquels le mouvement brownien produit un transport continu de chaleur d'un corps plus froid sur un corps plus chaud, sans compensation correspondante. Il semble que, pour des formes extrêmement petites, il peut se produire effectivement par endroits des anomalies relativement au second principe, mais en tout cas toujours très peu importantes. HELMHOLTZ a émis également l'opinion que, dans certains phénomènes moléculaires qui se produisent au sein de la cellule vivante, le second principe n'est peut-être plus valable.

Nous parlerons, dans le Chapitre XIII, des phénomènes d'opalescence qu'on a observé dans les mélanges liquides au voisinage de la température critique. SMOLUCHOWSKI (1908) a montré qu'on peut expliquer ces phénomènes par une infinité de petits changements dans la densité, dont chacun pris isolément contredit le second principe, mais est possible sous des conditions exceptionnelles. KAMERLINGH-ONNES (1909) a étudié au spectrophotomètre la lumière émise latéralement par un tel mélange quand il est éclairé et a montré que les résultats s'accordent avec la théorie de SMOLUCHOWSKI.

Parmi les nombreux auteurs, qui se sont occupés de l'examen critique des fondements du second principe, nous mentionnerons encore C. NEUMANN, LE CHATELIER, MOURET, MACH, PERRIN, WESENDONCK, BRYAN, WRONSKY, MEYERHOFFER, POPPER, etc. Nous parlerons plus tard des recherches de GIBBS.

Parmi les philosophes, nous citerons ED. V. HARTMANN (1902) et STERN (1903).

15. L'échelle absolue de température de W. Thomson (Lord-Kelvin). — Nous avons introduit, dans le Chap. I, § 2, la notion de température, et nous avons mentionné aussi les travaux de PLANCK sur la température du vide où règne un état stationnaire de rayonnement. Nous avons fait connaître, dans le Chapitre II, § 13, l'échelle de température basée sur le rayonnement. Enfin, nous avons parlé à différentes reprises de l'échelle absolue de température de W. THOMSON, et indiqué que l'échelle du thermomètre à hydrogène, dans lequel on mesure la pression et non le volume du gaz, diffère d'une manière à peine sensible de l'échelle de W. THOMSON. Nous pouvons maintenant étudier complètement cette dernière: elle possède la particularité et le grand avantage de ne dépendre des propriétés physiques d'aucune substance déterminée.

Prenons un corps quelconque et faisons varier son état isothermiquement à diverses températures. Ces températures seront déterminées, par exemple, par les points de fusion ou d'ébullition de différentes substances, ou bien nous reconnaitrons leur invariabilité par la constance des indications d'un thermo-

mètre quelconque ; mais les indications et l'échelle de ce dernier thermomètre ne posséderont pour nous aucune valeur absolue, puisque nous n'avons pas encore d'échelle rationnelle et que nous cherchons à en construire une. Supposons l'état du corps déterminé par deux paramètres quelconques x et y . Nous avons pris en particulier, sur la figure 153, $x = v$ et $y = p$; mais ce qui suit s'applique à x et y quelconques. En suivant les changements d'état du corps, nous pouvons tracer une série d'isothermes AA, BB, CC, etc. Par deux points a et b sur l'isotherme AA, menons les adiabatiques MN et RS

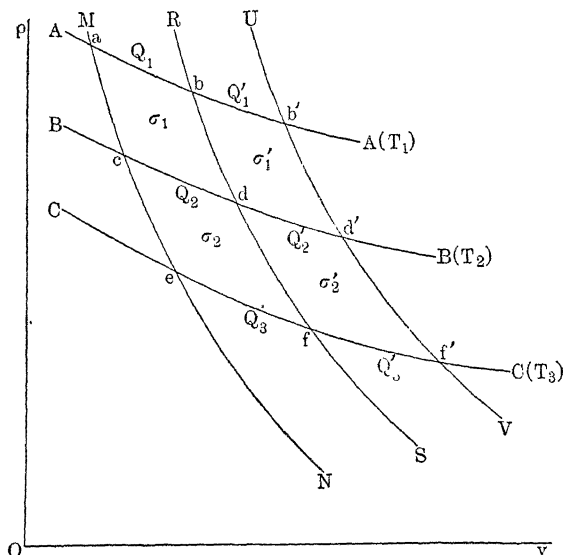


Fig 153

qu'on obtient également en *observant* les changements d'état du corps. Déterminons enfin la quantité de chaleur Q_1 , absorbée par le corps dans le changement d'état isothermique ab .

Faisons parcourir au corps les cycles de CARNOT $abdea$, $abfea$, etc. et soient Q_2 , Q_3 , etc. les quantités de chaleur cédées aux sources froides dans ces transformations. Quelle que soit la nature du corps choisi, ces quantités de chaleur resteront toujours les mêmes, Q_1 étant donné et les isothermes, correspondant aux mêmes températures, déterminées comme on l'a dit ci-dessus. Nous désignerons ces températures par les signes *algébriques* T_1 , T_2 , T_3 , etc. et nous donnerons à l'une d'entre elles, à la température T_1 par exemple, une valeur numérique déterminée, choisie à volonté, mais cependant *ni nulle, ni négative*. Nous pouvons notamment attribuer à l'isotherme, qui correspond à la température de la glace fondante, la valeur numérique $T_1 = 273$ ou toute autre valeur. Dans ce cas, les valeurs numériques des autres températures s'obtiennent, avec l'échelle de W. THOMSON, à l'aide des proportions

$$(51) \quad \frac{T_1}{T_2} = \frac{Q_1}{Q_2}, \quad \frac{T_1}{T_3} = \frac{Q_1}{Q_3}, \dots$$

Pour deux températures intermédiaires quelconques T_n et T_m , on a évidemment

$$\frac{T_n - T_m}{T_m - T_0} = \frac{Q_n}{Q_m},$$

où Q_n et Q_m sont les quantités de chaleur prise à la source chaude (Q_n) et cédée à la source froide (Q_m), dans le cycle de Carnot accompli entre les températures T_n et T_m .

En prenant la source T_1 comme source froide, on obtient de la même manière les valeurs numériques, dans l'échelle de W. THOMSON, des températures supérieures à T_1 .

On peut encore procéder autrement. Prenons deux températures T_0 et T_{100} , par exemple les températures de la glace fondante et de l'eau bouillante, et posons-nous le problème de construire l'échelle absolue, de façon que $T_{100} - T_0 = 100$. Cette égalité et la proportion $T_{100} : T_0 = Q_{100} : Q_0$, où la signification de Q_{100} et de Q_0 résulte clairement de ce qui précède, donnent les valeurs numériques des températures T_{100} et T_0 suivant l'échelle de W. THOMSON. On trouvera les températures intermédiaires T_1, T_2, \dots, T_{99} , en cherchant les températures (suivant une échelle arbitraire) qui donnent dans des cycles de Carnot :

$$Q_{100} : Q_{99} = Q_{99} : Q_{98} = \dots = Q_2 : Q_1 = Q_1 : Q_0.$$

Le rapport commun λ de ces quantités de chaleur doit satisfaire à l'égalité

$$\lambda^{100} = \frac{Q_{100}}{Q_0}.$$

On peut pareillement prolonger l'échelle au-dessus de T_{100} et au-dessous de T_0 . Il est évident qu'une échelle absolue de température, construite suivant cette méthode, est indépendante du corps utilisé.

Il est facile de voir que les températures T_1, T_2, \dots, T_{99} , intercalées entre T_0 et T_{100} , ne sont pas équidistantes, puisqu'on a évidemment

$$\frac{T_{100}}{T_{99}} = \frac{T_{99}}{T_{98}} = \dots = \frac{T_1}{T_0}.$$

Les différences $T_{100} - T_{99}, T_{99} - T_{98}, \dots$ ne sont donc pas égales entre elles.

La formule (46), page 475, montre que l'échelle d'un thermomètre à gaz, renfermant un gaz parfait, est identique à l'échelle absolue de W. THOMSON. Les propriétés de l'hydrogène, échauffé sous volume constant, diffèrent extrêmement peu des propriétés d'un gaz parfait, c'est la raison pour laquelle on a choisi cette échelle comme échelle fondamentale.

Nous allons maintenant indiquer une propriété remarquable de l'échelle absolue de W. THOMSON. Supposons que T_1, T_2, T_3, \dots soient des températures équidistantes, par exemple des degrés entiers de cette échelle absolue, de sorte que $T_1 - T_2 = T_2 - T_3 = T_3 - T_4$, etc. Les égalités (51) donnent

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}, \quad \frac{T_2 - T_3}{T_2} = \frac{Q_2 - Q_3}{Q_2}, \text{ etc.}$$

En divisant ces proportions l'une par l'autre, on obtient

$$Q_1 - Q_2 = Q_2 - Q_3 = Q_3 - Q_4 = \text{etc.},$$

puisque $T_1 : T_2 = Q_1 : Q_2$, etc., ou encore

$$q_1 = q_2 = q_3 = \text{etc.},$$

q_1, q_2, q_3, \dots étant, comme plus haut, les quantités de chaleur, qui se transforment en travail dans les cycles de CARNOT accomplis entre les deux mêmes adiabatiques MN et RS (*fig. 153*) et les isothermes *équidistantes* (non pas au point de vue géométrique évidemment, mais sous le rapport des températures). Dans tous les cycles de CARNOT, accomplis entre deux adiabatiques données et des isothermes équidistantes, il se transforme en travail des quantités de chaleur identiques. En choisissant v et p comme variables indépendantes (*fig. 153*) et en désignant les aires des rectangles $abdc, cdfe$, etc. par τ_1, τ_2, \dots , on a $q_1 = \Lambda\tau_1, q_2 = \Lambda\tau_2$, etc. (page 465). Les égalités $q_1 = q_2 = q_3 = \dots$ donnent

$$\tau_1 = \tau_2 = \tau_3 = \dots,$$

c'est-à-dire que les aires $abdc, cdfe$, etc. sont égales entre elles. On peut généraliser ce résultat. Cherchons sur l'isotherme T_1 un point b' tel que la quantité de chaleur Q'_1 , absorbée par le corps sur le chemin bb' , soit égale à Q_1 . Par b' , menons l'adiabatique UV, qui coupe les isothermes équidistantes aux points d', f' , etc. Si Q'_2, Q'_3, \dots sont les quantités de chaleur absorbées dans les transformations dd', ff', \dots , il résulte évidemment de l'égalité $Q'_1 = Q_1$ que $Q'_2 = Q_2, Q'_3 = Q_3$, etc. Les adiabatiques MN, RS, UV sont dites *équidistantes*. Il est clair que $\sigma'_1 = \sigma'_2 = \dots = \sigma_1 = \sigma_2 = \dots$.

Lorsqu'on choisit v et p comme variables indépendantes, les aires des rectangles, formés par un réseau d'isothermes et d'adiabatiques équidistantes, sont égales entre elles.

C'est un fait très intéressant que si on prend des corps différents et si on rend pour eux les quantités de chaleur Q_1 (*fig. 153*) égales entre elles, les Q_2, Q_3 disposés sur d'autres isothermes *quelconques* sont également les mêmes pour tous ces corps.

16. Formules basées sur le second principe. — La quantité de chaleur dQ , absorbée par un corps dans une transformation infiniment petite, *réversible*, quand les variables indépendantes x et y reçoivent des accroissements dx et dy , a été exprimée sous la forme, voir (38, a), page 466,

$$(52, a) \quad dQ = Xdx + Ydy,$$

où X et Y sont des fonctions de x et y . Quand $y = t$, voir (38, b), nous écrirons

$$(52, b) \quad dQ = X_t dx + c_t dt.$$

c_t étant l'une des capacités calorifiques du corps. Dans le cas particulier où x

et y sont deux des grandeurs v, p, t , nous avons introduit les notations k, l, a, e, c_e et c_p , voir (40, a, b, c), page 467. Les rapports de ces fonctions entre elles sont exprimés par les formules (41, a, b, c, d, f), page 468.

Le premier principe nous a donné la formule générale (42) et les formules particulières (42, a, b, c), page 470. Le second principe conduit à de nouvelles expressions pour la même différence des dérivées prises *en croix*. Les relations, qui découlent de la combinaison des formules basées sur le premier et sur le second principe, présentent, comme nous le verrons, le plus grand intérêt. Nous avons vu que dQ n'est pas la différentielle totale d'une fonction des variables x et y , puisque les dérivées prises en croix ne sont pas égales ;

l'intégrale curviligne $\int dQ$ dépend du chemin d'intégration et n'est pas nulle pour un chemin fermé. Les formules (50) et (50, b) montrent que pour les transformations réversibles, l'expression

$$(52, c) \quad \int \frac{dQ}{T}$$

est indépendante du chemin et égale à zéro pour un chemin fermé. Il s'ensuit que, *pour toute transformation réversible infiniment petite, l'expression sous le signe d'intégration est égale à la différentielle totale d'une certaine fonction des grandeurs x et y , que nous désignerons par S* . Nous étudierons plus loin d'une manière détaillée la fonction S , que l'on nomme *entropie*. L'expression différentielle

$$(53) \quad \frac{dQ}{T} = dS$$

est donc, *pour toute transformation réversible infiniment petite, une différentielle totale*, et c'est là la façon la plus simple de formuler mathématiquement le second principe. De (53) découle une expression nouvelle de la différence des dérivées prises en croix des grandeurs X et Y . D'après (52, a), nous voyons que

$$\frac{dQ}{T} = \frac{X}{T} dx + \frac{Y}{T} dy$$

est une différentielle totale et que, par suite, les dérivées prises en croix de cette expression doivent être égales :

$$\frac{\partial \left(\frac{X}{T} \right)}{\partial y} = \frac{\partial \left(\frac{Y}{T} \right)}{\partial x} \quad \text{ou} \quad \frac{T \frac{\partial X}{\partial y} - X \frac{\partial T}{\partial y}}{T^2} = \frac{T \frac{\partial Y}{\partial x} - Y \frac{\partial T}{\partial x}}{T^2}.$$

Supprimons le dénominateur, faisons passer les dérivées de X et Y dans le premier membre, celles de T dans le second, et divisons par T ; nous avons

$$54) \quad \frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x} = \frac{1}{T} \left(X \frac{\partial T}{\partial y} - Y \frac{\partial T}{\partial x} \right).$$

En combinant cette formule avec (42), on obtient

$$(55) \quad \left\{ \begin{array}{l} X \frac{\partial T}{\partial y} - Y \frac{\partial T}{\partial x} = AT \frac{\partial(v, p)}{\partial(x, y)} \\ \frac{\partial(v, p)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial v}{\partial x} \frac{\partial p}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial y} \frac{\partial p}{\partial x} \end{array} \right.$$

C'est l'une des formules les plus générales qui résultent de la combinaison des deux principes de la Thermodynamique.

Considérons le cas particulier important où l'une des variables indépendantes est la température, c'est-à-dire où $y = t$, $X = X_t$, $Y = c$, voir (52, b).

On a alors $\frac{\partial T}{\partial y} = 1$, $\frac{\partial T}{\partial x} = 0$, et (54) et (55) donnent

$$(56, a) \quad \frac{\partial X_t}{\partial t} - \frac{\partial c_x}{\partial x} = \frac{X_t}{T},$$

$$(56, b) \quad X_t = AT \left(\frac{\partial v}{\partial x} \frac{\partial p}{\partial t} - \frac{\partial v}{\partial t} \frac{\partial p}{\partial x} \right),$$

ou, en abrégéant,

$$(56, c) \quad X_t = AT \frac{\partial(v, p)}{\partial(x, t)}.$$

La formule (56, b) montre que si on prend la température pour l'une des variables indépendantes, le coefficient de la différentielle dx de la seconde variable x , dans l'expression de dQ , est complètement déterminé.

Le premier principe donne, voir (42),

$$(56, d) \quad \frac{\partial X_t}{\partial t} - \frac{\partial c_x}{\partial x} = A \frac{\partial(v, p)}{\partial(x, t)}.$$

Portons la valeur (56, c) dans (56, d), il vient

$$(56, e) \quad \left(\frac{\partial c_x}{\partial x} \right)_t = AT \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial(v, p)}{\partial(x, t)}.$$

Il est toujours possible d'obtenir la dérivée par rapport à x de la capacité calorifique pour x constant.

Passons maintenant aux trois cas particuliers où x et y sont deux des trois grandeurs v , p , t . A ces trois cas se rapportent les formules (40, a, b, c), page 467, (41, a, b, c, d), page 468, et (42, a, b, c), page 470.

1. $x = v$, $y = p$; $X = k$, $Y = l$; $dQ = kdv + ldp$; $\frac{\partial(v, p)}{\partial(x, y)} = 1$, voir page 467. La formule (54) donne

$$(57, a) \quad \frac{\partial k}{\partial p} - \frac{\partial l}{\partial v} = \frac{1}{T} \left(k \frac{\partial t}{\partial p} - l \frac{\partial t}{\partial v} \right).$$

D'après (42, a) ou (55), nous avons, entre les fonctions k et l , la relation très remarquable

$$(57, b) \quad k \frac{\partial t}{\partial p} - l \frac{\partial t}{\partial v} = AT.$$

2. $x = v$, $y = t$; $X = a$, $Y = c_v$; $dQ = a dv + c_v dt$; $\frac{\partial(v, p)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial p}{\partial t}$. L'une des variables est la température; (56, a) donne

$$(58, a) \quad \frac{\partial a}{\partial t} - \frac{\partial c_v}{\partial v} = \frac{a}{T}.$$

D'après (42, b), page 470, savoir

$$(58, b) \quad \frac{\partial a}{\partial t} - \frac{\partial c_v}{\partial v} = A \frac{\partial p}{\partial t},$$

ou directement d'après (56, e), on a

$$(58, c) \quad a = AT \frac{\partial p}{\partial t}.$$

Cette importante relation est connue sous le nom de formule de W. THOMSON.

En introduisant l'ancienne expression $\frac{\partial p}{\partial t} = \gamma p_0$ et en employant la formule (41, d), dans laquelle α et β sont les coefficients de dilatation thermique et de compressibilité, nous pouvons écrire (58, c) sous la forme

$$(58, d) \quad a = AT \frac{\alpha v_0}{\beta v}.$$

Si nous substituons (58, c) dans (58, b), ou si nous nous servons directement de la formule (56, e), nous trouvons la formule intéressante

$$(58, e) \quad \left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_t = AT \frac{\partial^2 p}{\partial t^2},$$

qui lie la capacité calorifique à volume constant, considérée comme fonction du volume, et la pression considérée comme fonction de la température.

Lorsque p est une fonction linéaire de la température, c'est-à-dire une fonction de la forme $p = p_0(1 + \alpha_p t)$, ou, en d'autres termes, lorsque le coefficient thermique de pression α_p est indépendant de la température, la capacité calorifique c_v est indépendante du volume.

3. $x = p$, $y = t$; $X = e$, $Y = c_p$; $dQ = e dp + c_p dt$; $\frac{\partial(v, p)}{\partial(x, y)} = - \frac{\partial v}{\partial t}$. La température est encore l'une des variables indépendantes; (56, a) donne

$$(59, a) \quad \frac{\partial e}{\partial t} - \frac{\partial c_p}{\partial p} = \frac{e}{T}.$$

D'après (42, c), page 470,

$$(59, b) \quad \frac{\partial e}{\partial t} - \frac{\partial c_p}{\partial p} = -A \frac{\partial v}{\partial t},$$

ou plus directement d'après (56, e), on a

$$(59, c) \quad e = -AT \frac{\partial v}{\partial t}.$$

Cette formule est analogue à (58, c). En y portant la valeur $\frac{\partial v}{\partial t} = \alpha v_0$, nous obtenons l'expression plus simple

$$(59, d) \quad e = -AT\alpha v_0.$$

Substituons (59, c) dans (59, b), ou partons de la formule (56, e), nous avons

$$(59, e) \quad \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_t = -AT \frac{\partial^2 v}{\partial t^2},$$

relation semblable à (58, e). Nous voyons ainsi que *lorsque le volume est une fonction linéaire de la température, c'est-à-dire lorsque le coefficient de dilatation thermique est indépendant de la température, la capacité calorifique c_p est indépendante de la pression*. On peut encore écrire (59, e) sous la forme suivante :

$$(59, f) \quad \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_t = -ATv_0 \frac{\partial \alpha}{\partial t}.$$

Les formules (58, c) et (59, c) conduisent à de nouvelles expressions de dQ , qui peuvent respectivement remplacer $dQ = \alpha dv + c_v dt$ et $dQ = e dp + c_p dt$. Substituons les expressions (58, c) et (59, c) de α et e , nous obtenons les *formules très importantes*

$$(60, a) \quad \begin{cases} dQ = c_v dt + AT \frac{\partial p}{\partial t} dv, \\ dQ = c_p dt - AT \frac{\partial v}{\partial t} dp. \end{cases}$$

Si on tire k ou l de (57, b) et si on porte les valeurs obtenues dans $dQ = k dv + l dp$, on trouve facilement les deux formules

$$(60, b) \quad \begin{cases} dQ = (l dt + AT dv) \frac{\partial p}{\partial t}, \\ dQ = (k dt + AT dp) \frac{\partial v}{\partial t}. \end{cases}$$

Les expressions de k et de l ont été données dans (41, c) et (41, f) page 468. En remplaçant k et l par les expressions (41 f), on obtient la formule intéressante :

$$(60, c) \quad dQ = c_p \frac{\partial l}{\partial v} dv + c_v \frac{\partial t}{\partial p} dp.$$

17. L'énergie interne du corps de la Thermodynamique. Formule de Kirchhoff. — Les résultats du paragraphe précédent nous permettent d'établir une formule, qui est due à KIRCHHOFF, pour l'énergie interne U du corps considéré dans la Thermodynamique. Prenons, pour variables indépen-

dantes, une grandeur quelconque x et la température t . Nous avons, dans ce cas,

$$(61, a) \quad \begin{cases} dQ = X_t dx + c_x dt, \\ X_t = AT \frac{\partial(v, p)}{\partial(x, t)}, \end{cases}$$

voir (56, c) ; l'expression de $\frac{\partial(v, p)}{\partial(x, t)}$ est donnée par (56, b). Soit $U_0 = U(x_0, t_0)$; il s'agit de trouver $U = U(x, t)$. Désignons par c_0, v_0, p_0 les valeurs des fonctions c, v, p , pour $x = x_0$; *ce sont des fonctions de t* , et nous devons écrire $c_0 = c_v(x_0, t)$, $v_0 = v(x_0, t)$, $p_0 = p(x_0, t)$. Nous avons :

$$dQ = dU + Ap dv = \left(\frac{\partial U}{\partial x} + Ap \frac{\partial v}{\partial x} \right) dx + \left(\frac{\partial U}{\partial t} + Ap \frac{\partial v}{\partial t} \right) dt.$$

Les facteurs qui affectent dx et dt doivent être respectivement égaux à X_t et c_x ; remplaçons X_t par sa valeur et il vient

$$(61, b) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_t = AT \frac{\partial(v, p)}{\partial(x, t)} - Ap \frac{\partial v}{\partial x},$$

$$(61, c) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial t} \right)_x = c_x - Ap \frac{\partial v}{\partial t}.$$

Pour $x = v$ et pour $x = p$, on obtient respectivement

$$(61, d) \quad \begin{cases} \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_t = AT \frac{\partial p}{\partial t} - Ap = AT^2 \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{p}{T} \right), \\ \left(\frac{\partial U}{\partial t} \right)_v = c_v ; \end{cases}$$

$$(61, e) \quad \begin{cases} \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_t = -AT \frac{\partial v}{\partial t} - Ap \frac{\partial v}{\partial p}, \\ \left(\frac{\partial U}{\partial t} \right)_p = c_p - Ap \frac{\partial v}{\partial t}. \end{cases}$$

Pour être complet, ajoutons encore les deux formules :

$$(61, f) \quad \begin{cases} \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial t} \right)_v \left(\frac{\partial t}{\partial p} \right)_v = c_v \frac{\partial t}{\partial p}, \\ \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial t} \right)_p \left(\frac{\partial t}{\partial v} \right)_p = c_p \frac{\partial t}{\partial v} - Ap. \end{cases}$$

La grandeur $T \frac{\partial p}{\partial t} - p$, qui est contenue dans la première formule (61, d), est appelée *pression intérieure* pour la raison suivante. Si le volume v augmente à température constante, il faut ajouter la quantité de chaleur

$$dQ = adv = AT \frac{\partial p}{\partial t} dv,$$

voir (58, c). Nous pouvons écrire

$$dQ = A \left(T \frac{\partial p}{\partial t} - p \right) dv + Ap dv.$$

Le second terme est la quantité de chaleur qui est consommée dans le travail extérieur; le premier terme, qui est égal à $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t dv$, est évidemment la chaleur dépensée pour le travail intérieur. Ce travail intérieur est donc égal à $\left(T \frac{\partial p}{\partial t} - p\right) dv$, tandis que le travail extérieur est $p dv$. Par analogie avec la pression extérieure p , on désigne sous le nom de pression intérieure le facteur de dv dans l'expression du travail intérieur. AMAGAT (1894 — 1909) a étudié cette grandeur dans une série de travaux; LEDUC (1909) s'en est aussi occupé récemment. Par comparaison avec les résultats des observations directes, AMAGAT a trouvé que, dans les gaz réels, la pression intérieure est inversement proportionnelle au carré du volume. CLAUSIUS a donné, pour la pression intérieure, l'expression $\frac{\Sigma r \varphi(r)}{3v}$, où r est la distance entre deux molécules et $\varphi(r)$ l'attraction entre ces deux molécules. AMAGAT (1909) a obtenu ce résultat intéressant que $\varphi(r) = kr^{-4}$, c'est-à-dire que l'attraction entre deux molécules est inversement proportionnelle à la quatrième puissance de leur distance.

En substituant l'expression $\frac{\partial(v,p)}{\partial(x,t)} = \frac{\partial v}{\partial x} \frac{\partial p}{\partial t} - \frac{\partial v}{\partial t} \frac{\partial p}{\partial x}$, on peut transformer facilement la formule (61, b) et l'écrire comme il suit :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_t = AT^2 \left[\frac{\partial v}{\partial x} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{p}{T}\right) - \frac{\partial v}{\partial t} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{p}{T}\right) \right].$$

Cette égalité donne

$$U(x,t) = U(x_0,t) + AT^2 \int_{x_0}^x \left[\frac{\partial v}{\partial x} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{p}{T}\right) - \frac{\partial v}{\partial t} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{p}{T}\right) \right] dx.$$

Si on fait $x = x_0$ dans (61, c), il vient

$$\frac{\partial U(x_0,t)}{\partial t} = c_0 - Ap_0 \frac{\partial v_0}{\partial t}.$$

On en déduit

$$U(x,t) = U(x_0,t_0) + \int_{t_0}^t (c_0 - Ap_0 \frac{\partial v_0}{\partial t}) dt.$$

En ayant égard à cette expression, nous avons finalement

$$(62) \quad U(x,t) = U(x_0,t_0) + \int_{t_0}^t (c_0 - Ap_0 \frac{\partial v_0}{\partial t}) dt + AT^2 \int_{x_0}^x \left[\frac{\partial v}{\partial x} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{p}{T}\right) - \frac{\partial v}{\partial t} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{p}{T}\right) \right] dx.$$

C'est la formule de KIRCHHOFF.

Considérons en particulier les deux cas où l'on a respectivement $x = v$ et $x = p$.

1. $x = v$, $\frac{\partial v}{\partial x} = 1$, $\frac{\partial v}{\partial t} = 0$, $\frac{\partial v_0}{\partial t} = 0$; c_0 est la capacité calorifique sous volume constant $v = v_0$; nous la désignerons par $(c_v)_0$; on obtient

$$(62, a) \quad U(v, t) = U(v_0, t_0) + \int_{t_0}^t (c_v)_0 dt + \Lambda T^2 \int_{v_0}^v \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{p}{T} \right) dv.$$

2. $x = p$; $\frac{\partial p}{\partial t} = 0$; la seconde intégrale se simplifie facilement; en outre c_0 est la capacité calorifique sous pression constante $p = p_0$, que nous désignerons par $(c_p)_0$; la pression p_0 est indépendante de t et on a par suite

$$\Lambda \int_{t_0}^t p_0 \frac{\partial v_0}{\partial t} dt = \Lambda p_0 [v(p_0, t) - v(p_0, t_0)].$$

On a finalement

$$(62, b) \quad U(p, t) = U(p_0, t_0) + \int_{t_0}^t (c_p)_0 dt + \Lambda p_0 [v(p_0, t) - v(p_0, t_0)] - \Lambda \int_{p_0}^p \left(T \frac{\partial v}{\partial t} + p \frac{\partial v}{\partial p} \right) dp.$$

Nous nous servirons de ces formules dans les Chapitres suivants.

18. L'entropie et ses propriétés. — Supposons que A et B représentent deux états d'un corps donné et qu'il soit possible, bien que d'une manière théorique seulement, de passer de A en B au moyen d'une ou de plusieurs transformations réversibles différentes. Nous avons vu que, dans ce cas,

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = \text{const.},$$

c'est-à-dire que la valeur de l'intégrale est indépendante du choix de la transformation réversible utilisée pour passer de A en B. Il s'ensuit que, comme nous l'avons déjà dit (page 508), $dQ : T$ est la différentielle totale d'une certaine fonction déterminée de l'état du corps, c'est-à-dire d'une fonction des variables indépendantes x et y qui déterminent l'état du corps. Cette fonction se nomme l'*entropie* du corps et nous la désignerons par S . Nous avons ainsi $S = f(x, y)$, et en outre

$$(63, a) \quad dS = \frac{dQ}{T},$$

$$(63, b) \quad dQ = T dS,$$

$$(63, c) \quad \int_A^B \frac{dQ}{T} = S_2 - S_1,$$

S_1 et S_2 étant les valeurs de la fonction $S = f(x, y)$, pour les états A et B. L'entropie d'un corps ne peut évidemment pas être plus complètement déterminée que son énergie interne, car nous ne connaissons pas l'état

du corps pour lequel $S = 0$; on peut seulement parler de la *différence des valeurs de l'entropie* pour deux états du corps.

De plus, il est clair qu'une telle différence n'a de sens que s'il existe un chemin réversible conduisant de A à B. Nous supposons qu'un tel chemin existe toujours effectivement; nous pouvons d'ailleurs observer que cette hypothèse de la possibilité de transformations réversibles, pour toutes les modifications qui ont lieu dans la nature, n'a jusqu'à présent conduit à aucune contradiction.

Lorsqu'un corps parcourt un cycle, son entropie et son énergie interne reprennent, à la fin de la transformation, leur valeur primitive, puisque ces deux grandeurs sont des fonctions d'état.

Supposons qu'il existe une transformation *irréversible* conduisant de A en B. Formons alors un cycle composé du chemin irréversible qui conduit de A en B et de l'un des chemins réversibles qui existent toujours de B en A. En vertu de la formule (50, a), page 496, nous avons

$$(\text{irrév.}) \int_A^B \frac{dQ}{T} + (\text{rév.}) \int_B^A \frac{dQ}{T} < 0.$$

ou, voir (63, c),

$$(\text{irrév.}) \int_A^B \frac{dQ}{T} + S_1 - S_2 < 0,$$

$$(63, d) \quad (\text{irrév.}) \int_A^B \frac{dQ}{T} < S_2 - S_1.$$

Pour une transformation irréversible, l'accroissement de l'entropie est plus grand que l'intégrale $\int_A^B \frac{dQ}{T}$.

Nous pouvons dire que, dans une transformation *irréversible*, l'accroissement de l'entropie est égal à l'intégrale $\int_A^B \frac{dQ}{T}$ prise le long d'un chemin *réversible* quelconque. Il en résulte une conséquence importante. Nous avons vu que, pour une transformation *réversible* infiniment petite, on a $dQ = dU + Apdv$; cette égalité cesse d'avoir lieu pour une transformation irréversible, mais on a pour toute transformation $dS = dQ : T$, dQ correspondant à une transformation *réversible*, et il s'ensuit que, bien que l'égalité $dQ = dU + Apdv$ ne soit pas satisfaite pour une transformation *irréversible*, nous avons cependant, aussi bien pour une transformation *réversible* que pour une transformation *irréversible*,

$$(63, e) \quad dS = \frac{dU + Apdv}{T}.$$

On a en outre, pour une transformation *réversible*,

$$(63, f) \quad dS = \frac{dQ}{T}.$$

et pour une transformation *irréversible*,

$$(63, g) \quad dS > \frac{dQ}{T}.$$

Nous appellerons *isentropique* une transformation, pendant laquelle l'entropie ne change pas. Pour une transformation adiabatique *réversible*, on a $dQ = 0$, et (63, c) donne $S_1 = S_2$, c'est-à-dire $S = \text{const.}$ Une transformation *adiabatique réversible* est une transformation isentropique. La formule (63, d) donne $S_2 > S_1$ pour $dQ = 0$. Une transformation *adiabatique irréversible* n'est pas une transformation isentropique; dans une telle transformation, l'entropie croît.

Quand un corps absorbe de la chaleur, son entropie croît toujours, voir (63, f) et (63, g). Lorsqu'un corps cède de la chaleur et que la transformation est réversible, l'entropie du corps décroît.

Pour les transformations *réversibles isothermiques*, on a $T = \text{const.}$ et (63, c) donne

$$(63, h) \quad S_2 - S_1 = \frac{Q}{T}.$$

Pour un corps isolé, nous avons $dQ = 0$; (63, b) et (63, g) montrent que l'entropie d'un corps isolé ne peut que croître ou rester invariable; dans aucun cas, l'entropie d'un corps isolé ne peut décroître.

Considérons maintenant les variations que peut subir l'entropie d'un système isolé de corps, c'est-à-dire la somme des entropies de tous ces corps. Dans un tel système peuvent avoir lieu les transformations physiques et chimiques les plus diverses, mais nous supposons qu'il ne se produit aucun échange d'énergie entre le système et ce qui l'entoure.

Nous devons ici nous rappeler ce qui a été dit dans le § 12 sur le caractère de la Thermodynamique: nous avons le droit de passer d'une proposition à une autre plus générale, quand les conséquences de cette dernière sont confirmées par l'expérience d'une manière aussi générale que les conséquences de la première.

Nous généraliserons donc la proposition précédente et nous dirons: Dans un système isolé, l'entropie ne peut jamais décroître; s'il se produit dans le système des transformations réversibles, l'entropie reste invariable; dans toute transformation irréversible, l'entropie croît.

Il n'est pas possible de démontrer rigoureusement cette proposition dans toute sa généralité, c'est-à-dire pour toutes les transformations imaginables, en s'appuyant seulement sur la proposition précédente, valable pour un corps unique. Mais la proposition générale que nous venons de formuler est démontrée par la confirmation empirique de toutes les conséquences qu'on en tire. Envisageons le cas très simple d'un système formé de deux corps. L'état de chacun de ces corps considéré comme isolé peut en premier lieu subir des modifications où son entropie ne diminue pas; mais il peut en outre se produire, par exemple, un échange de chaleur entre les deux corps, dont nous désigne-

rons les températures par T_1 et T_2 , T_1 étant plus grand que T_2 . Si dQ passe du premier corps au second, l'entropie du système varie de la quantité

$$dS = dQ \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} dQ.$$

Lorsque T_1 et T_2 diffèrent infiniment peu, c'est-à-dire lorsque le passage de la chaleur dQ d'un corps à un autre représente une transformation réversible, on a $dS = 0$; quand $T_1 - T_2$ est une grandeur finie, la transformation n'est pas réversible et on a $dS > 0$. Cet exemple nous confirme donc que l'entropie S d'un système isolé, qui se compose de deux corps, reste invariable ou augmente, mais ne décroît pas.

En considérant de la même manière d'autres transformations, on constate que les variations de l'entropie obéissent toujours à la proposition précédente. Cette proposition exprime, sous une forme particulièrement simple, l'existence d'une *tendance* dans les phénomènes de la nature, ce qui constitue, comme nous l'avons vu, le fond du second principe, auquel on peut donner l'énoncé suivant :

L'entropie d'un système isolé de corps ne peut pas décroître ; elle reste invariable dans les transformations réversibles et croît dans toutes les transformations irréversibles, qui s'accomplissent dans ce système.

Nous attribuons ici à chacun des corps, dont se compose le système, une composition et des propriétés déterminées, et à chaque instant donné une température également déterminée. Lorsque dans le système entrent des corps *hétérogènes* ou *non uniformément chauffés*, nous devons les supposer partagés en nombre convenable, infini s'il est nécessaire, de parties et nous entendons par entropie du corps la somme des entropies de ces parties.

J. BERTRAND (1887 a cherché quelle influence exerce sur l'intégrale $\int \frac{dQ}{T}$ la décomposition d'un corps en éléments dont la température n'est pas uniforme. Considérons un corps solide homogène, où la température T en un point est fonction des coordonnées x, y, z de ce point et du temps τ et satisfait à l'équation de FOURIER, voir (19) page 332,

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial \tau} = k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right),$$

ρ étant la densité, c la capacité calorifique, k le coefficient de conductibilité calorifique intérieure.

Des échanges de chaleur s'accomplissent entre les éléments contigus du corps, dont la température n'est pas égale, et l'accroissement de la température en un point, $\frac{\partial T}{\partial \tau} d\tau$, est la résultante de ces échanges. La quantité de chaleur dQ reçue par l'élément dont la masse est $\rho dx dy dz$ est

$$dQ = \rho c \frac{\partial T}{\partial \tau} d\tau dx dy dz.$$

L'accroissement de l'intégrale $\int \frac{dQ}{T}$, pendant un temps infiniment petit $d\tau$, sera donc

$$d \int \frac{dQ}{T} = c_p d\tau \iiint \frac{\partial T}{\partial \tau} dx dy dz = k d\tau \iiint \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \frac{dx dy dz}{T}.$$

Si l'on désigne par $d\tau$ l'élément de la surface qui limite le corps et par $\frac{\partial V}{\partial n}$ la dérivée de la température suivant la normale à cette surface, et si l'on applique la transformation de GREEN, on a

$$\frac{d}{d\tau} \int \frac{dQ}{T} = \iint k \frac{d\tau}{T} \frac{\partial V}{\partial n} + \iint \frac{k}{T^2} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)^2 \right] dx dy dz.$$

$\frac{\partial V}{\partial n} d\tau$ représente le *flux de chaleur* qui traverse l'élément de la surface du corps, et l'intégrale double $\iint k \frac{d\tau}{T} \frac{\partial V}{\partial n}$ représente la valeur que l'on devrait

assigner à $\frac{d}{d\tau} \int \frac{dQ}{T}$, si, dans l'évaluation de l'accroissement de l'intégrale

$\int \frac{dQ}{T}$, on tenait compte seulement de la chaleur introduite dans le corps par les communications avec l'extérieur. Cette intégrale sera trop petite, puisque la valeur ainsi évaluée forme seulement le premier terme, et que le second, représenté par l'intégrale d'une somme de carrés, est nécessairement positif.

Si l'on suppose un corps isolé, dans l'intérieur duquel l'équilibre de température ne soit pas établi et si l'on regarde l'entropie de ce corps comme la somme des entropies de ses éléments infiniment petits, la formule que nous venons d'établir représente, puisque l'intégrale double est nulle par hypothèse, la dérivée de l'entropie par une intégrale essentiellement positive, ce qui confirme la proposition que nous avons énoncée plus haut et la généralisation qu'en a donnée CLAUSIUS : *l'entropie de l'univers tend vers un maximum*; une telle généralisation ne peut toutefois être admise sans réserves, car elle franchit les limites à l'intérieur desquelles se tient notre connaissance des phénomènes naturels.

Du théorème sur l'entropie peuvent se déduire diverses *conséquences*, dans des cas particuliers. Pour un *cycle*, par exemple, on obtient immédiatement la proposition suivante :

Si un corps parcourt un cycle, son entropie à la fin de ce dernier reprend sa valeur initiale, tandis que des modifications subsistent dans les corps extérieurs. Lorsque le cycle est réversible, la somme des entropies de ces corps extérieurs reste la même; quand le cycle est irréversible, l'entropie totale à la fin de la transformation est plus grande qu'au commencement.

Des études très approfondies sur la relation des transformations *irréversibles*

avec la loi de l'entropie sont dues à WIEDEBURG, DUEHM, NATANSON, PONSOT, (1907) et d'autres encore ; nous devons nous borner à mentionner ces travaux.

L'entropie S est une fonction des variables indépendantes x et y ; elle peut elle-même être choisie pour l'une des variables indépendantes qui déterminent l'état du corps. Cette remarque faite, nous allons établir quelques formules importantes, qui expriment les relations existant entre les grandeurs U , S , p , v , t . Pour toute transformation, réversible ou non, nous avons, d'après (63, e), page 515),

$$(64) \quad TdS = dU + A p dv ;$$

on en déduit

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial x} dx + \frac{\partial S}{\partial y} dy \right) = \frac{\partial U}{\partial x} dx + \frac{\partial U}{\partial y} dy + A p \left(\frac{\partial v}{\partial x} dx + \frac{\partial v}{\partial y} dy \right),$$

et par conséquent

$$(64, a) \quad \begin{cases} T \frac{\partial S}{\partial x} = \frac{\partial U}{\partial x} + A p \frac{\partial v}{\partial x} \\ T \frac{\partial S}{\partial y} = \frac{\partial U}{\partial y} + A p \frac{\partial v}{\partial y} \end{cases}$$

Différentions la première équation par rapport à y , la seconde par rapport à x et retranchons ; nous obtenons la formule remarquable

$$(65) \quad \frac{\partial S}{\partial x} \frac{\partial T}{\partial y} - \frac{\partial S}{\partial y} \frac{\partial T}{\partial x} = A \left(\frac{\partial v}{\partial x} \frac{\partial p}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial y} \frac{\partial p}{\partial x} \right).$$

Nous laissons au lecteur le soin d'interpréter géométriquement cette équation. Passons aux applications ; pour plus de clarté, nous mettons comme précédemment les dérivées entre parenthèses, avec un indice désignant la grandeur qui reste constante.

1. $x = v$, $y = t$; (65) se réduit à

$$(66, a) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_t = A \left(\frac{\partial p}{\partial t} \right)_v.$$

Cette formule montre comment l'entropie dépend du volume v à température constante t .

2. $x = p$, $y = t$; on obtient la dépendance entre S et la pression p , pour t constant,

$$(66, b) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_t = - A \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_p.$$

3. $x = v$, $y = S$; (65) devient

$$(66, c) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_v = - A \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_s.$$

4. $x = p$, $y = S$; on a

$$(66, d) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_p = A \left(\frac{\partial p}{\partial t} \right)_s.$$

5. $x = v, y = p$; (65) donne la formule intéressante

$$(66, e) \quad \frac{\partial S}{\partial v} \frac{\partial T}{\partial p} - \frac{\partial S}{\partial p} \frac{\partial T}{\partial v} = A.$$

On obtient encore deux formules remarquables, en faisant $x = v, y = S$ dans (64, a); on a alors

$$\frac{\partial S}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial v}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial v}{\partial x} = \frac{\partial S}{\partial y} = 1,$$

et il vient

$$(66, f) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_s = -Ap, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_v = T;$$

La première formule montre que la pression est une mesure de la diminution d'énergie interne, quand le volume croît isentropiquement; la seconde que la température absolue est une mesure de l'augmentation d'énergie interne, lorsque l'entropie croît sous volume constant.

De la formule (64) résulte que

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{Ap}{T} dv,$$

d'où

$$(66, g) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_v = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_v = \frac{Ap}{T}.$$

La première de ces formules est identique à la seconde dans (66, f); la seconde montre comment l'entropie change avec le volume, quand l'énergie reste constante.

Nous indiquerons en outre les formules, qui expriment les relations entre l'énergie U et l'entropie S ; on les obtient, en faisant $x = v, y = t$ dans (64, a).

On a alors $\frac{\partial v}{\partial x} = 1, \frac{\partial v}{\partial y} = 0$, et par suite

$$(67, a) \quad \begin{cases} T \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_t = \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_t + Ap, \\ T \left(\frac{\partial S}{\partial t} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial t} \right)_v. \end{cases}$$

La seconde formule est particulièrement remarquable.

Si on fait $x = p, y = t$, dans (64, a), on obtient

$$(67, b) \quad \begin{cases} T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_t = \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_t + Ap \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_t, \\ T \left(\frac{\partial S}{\partial t} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial t} \right)_p + Ap \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_p. \end{cases}$$

En portant, dans la seconde formule (67, a) et dans la seconde formule

(67, b), les valeurs des dérivées de l'énergie interne données dans (61, d) et (61, e), page 512, on a

$$(67, c) \quad \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial S}{\partial t} \right)_v = \frac{c_v}{T}, \\ \left(\frac{\partial S}{\partial t} \right)_p = \frac{c_p}{T}. \end{array} \right.$$

Nous avons établi à la page 513 la formule (62) de KIRCHHOFF pour l'énergie interne ; nous allons maintenant établir une formule analogue *pour l'entropie en fonction de x et t* . Nous avons

$$dQ = X_t dx + c_x dt = T dS,$$

d'où

$$(68) \quad T \left(\frac{\partial S}{\partial t} \right)_x = c_x.$$

La formule (65) donne, pour $y = t$,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x} \right) = A \left(\frac{\partial p}{\partial t} \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial t} \right);$$

on en déduit

$$S(x, t) = S(x_0, t) + A \int_{x_0}^x \left(\frac{\partial p}{\partial t} \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial t} \right) dx.$$

Posons $x = x_0$ dans (68), nous avons

$$\frac{\partial S(x_0, t)}{\partial t} = \frac{(c_x)_0}{T},$$

et par suite

$$S(x_0, t) = S(x_0, t_0) + \int_{t_0}^t \frac{(c_x)_0}{T} dt.$$

Nous obtenons finalement

$$(68, a) \quad S(x, t) = S(x_0, t_0) + \int_{t_0}^t \frac{(c_x)_0}{T} dt + A \int_{x_0}^x \left(\frac{\partial p}{\partial t} \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial t} \right) dx.$$

Cette formule est également due à KIRCHHOFF. Introduisons, comme à la page 514, les grandeurs $(c_v)_0$ et $(c_p)_0$; nous avons les formules particulières :

1. $x = v$,

$$(68, b) \quad S(v, t) = S(v_0, t_0) + \int_{t_0}^t \frac{(c_v)_0}{T} dt + A \int_{v_0}^v \frac{\partial p}{\partial t} dv.$$

2. $x = p$,

$$(68, c) \quad S(p, t) = S(p_0, t_0) + \int_{t_0}^t \frac{(c_p)_0}{T} dt - A \int_{p_0}^p \frac{\partial v}{\partial t} dp.$$

Nous ferons usage de ces formules dans les Chapitres suivants.

19. Énergie libre et potentiel thermodynamique. — Grâce aux travaux de MASSIEU, HELMHOLTZ, DUHÉM, GIBBS, PLANCK, NATANSON, VAN LAAR, etc., la Thermodynamique a embrassé de nouveaux et vastes domaines, d'une très grande importance théorique et pratique. En Russie, OUMOW, SCHILLER, GALITZINE, PILTSCHIKOW et d'autres encore se sont également avancés dans la voie ainsi ouverte. MASSIEU a considéré le premier les deux fonctions $H = TS - U$ et $H' = TS - U - Apv$ et a montré leur importance, dans le cas où les variables indépendantes sont $x = v$ et $y = t$, pour la première, quand $x = p$, $y = t$, pour la seconde. Par chacune de ces fonctions peuvent être exprimées l'énergie interne U , l'entropie S , les capacités calorifiques, les coefficients de dilatation, de compressibilité, etc. Les mêmes fonctions permettent, comme nous le verrons dans la suite, de ramener la question de l'équilibre d'un système à un simple problème de minimum. Un peu plus tard, HELMHOLTZ a introduit la notion de l'énergie libre, qui ne diffère que par le signe de la fonction H de MASSIEU. DUHÉM a proposé en outre la dénomination de *potentiel thermodynamique* pour $-H$ et $-H'$ et a établi l'importance de ces fonctions dans toute une série de questions, se rapportant aux phénomènes de dissociation, de solubilité, de vaporisation, etc. GIBBS a étendu et généralisé dans une large mesure ces nouvelles vues théoriques, qui jouent aujourd'hui un rôle extrêmement important dans l'analyse de nombreux phénomènes électriques et chimiques, dont la Thermodynamique ne s'occupait pas avant l'apparition des travaux précédents, en particulier de ceux d'HELMHOLTZ, DUHÉM, GIBBS et PLANCK. Nous rencontrerons dans les Chapitres suivants diverses applications de ces recherches, dont nous allons maintenant parler. DUHÉM (1886) avait le premier, dans un grand travail, montré toute la portée de la notion de potentiel thermodynamique, comme nous l'avons dit plus haut. J. VAN LAAR (1906) a exposé les plus récentes recherches faites à ce point de vue, dans un excellent ouvrage ; son exposition de la théorie de la pression osmotique, des solutions non diluées, etc. est particulièrement intéressante.

Comme il manque encore une terminologie définitive, nous appellerons la grandeur

$$(69) \quad F = U - TS$$

énergie libre (DUHÉM la dénomme *potentiel thermodynamique sous volume constant* ; GIBBS la désigne par ψ) ; nous appellerons la grandeur

$$(70) \quad \Phi = U - TS + Apv$$

potentiel thermodynamique (DUHÉM ajoute *sous pression constante* ; GIBBS désigne cette seconde grandeur par ζ).

L'énergie interne et l'entropie sont toujours inconnues en valeur absolue ; U et S désigneront donc, dans la suite, les accroissements d'énergie interne et d'entropie comptés à partir d'un état initial arbitraire.

PLANCK a envisagé dans ses recherches la fonction d'état

$$\Psi = S - \frac{U + Apv}{T} ;$$

on a évidemment $\Phi = -\Psi T$. GIBBS a introduit encore une troisième fonction

$$\chi = U + Apv;$$

mais il a surtout extrêmement élargi la notion de potentiel thermodynamique, comme nous le verrons dans le prochain paragraphe.

Nous allons d'abord montrer comment les différentes grandeurs physiques s'expriment à l'aide de F , quand $x = v$, $y = t$, et à l'aide de Φ , quand $x = p$, $y = t$.

I. *Variables indépendantes v et t .* — Les formules (61, d), (66, a) et (67, a) nous ont donné

$$(71, a) \quad \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_t = AT \frac{\partial p}{\partial t} - Ap, \\ \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_t = A \frac{\partial p}{\partial t}, \\ \left(\frac{\partial U}{\partial t} \right)_v = T \frac{\partial S}{\partial t} = c_v. \end{array} \right.$$

De

$$(71, b) \quad F = U - TS$$

résulte

$$(71, c) \quad \frac{\partial F}{\partial t} = \frac{\partial U}{\partial t} - T \frac{\partial S}{\partial t} - S,$$

$$(71, d) \quad \frac{\partial F}{\partial v} = \frac{\partial U}{\partial v} - T \frac{\partial S}{\partial v}.$$

On en déduit, à l'aide des formules (71, a) et (71, b),

$$(72) \quad \left\{ \begin{array}{l} S = - \frac{\partial F}{\partial t}, \\ U = F - T \frac{\partial F}{\partial t}, \\ p = - \frac{1}{A} \frac{\partial F}{\partial v}, \\ c_v = - T \frac{\partial^2 F}{\partial t^2}, \\ a = AT \frac{\partial p}{\partial t} = - T \frac{\partial^2 F}{\partial v \partial t}. \end{array} \right.$$

Il est facile de poursuivre et d'exprimer les grandeurs c_p , α , β , γ , etc. à l'aide de F .

II. *Variables indépendantes p et t .* — D'après (61, e), (66, b) et (67, b),

$$(73, a) \quad \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_t = - AT \frac{\partial v}{\partial t} - Ap \frac{\partial v}{\partial p}, \\ \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_t = - A \frac{\partial v}{\partial t}, \\ c_p - Ap \frac{\partial v}{\partial t} = \left(\frac{\partial U}{\partial t} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial t} \right)_p - Ap \frac{\partial v}{\partial t}. \end{array} \right.$$

On a

$$(73, b) \quad \Phi = U - TS + Ap^v,$$

d'où

$$(73, c) \quad \frac{\partial \Phi}{\partial t} = \frac{\partial U}{\partial t} - T \frac{\partial S}{\partial t} - S + Ap \frac{\partial v}{\partial t},$$

$$(73, d) \quad \frac{\partial \Phi}{\partial p} = \frac{\partial U}{\partial p} - T \frac{\partial S}{\partial p} + Av + Ap \frac{\partial v}{\partial p}.$$

et, à l'aide de (73, a) et (73, b),

$$(74) \quad \left\{ \begin{array}{l} S = - \frac{\partial \Phi}{\partial t}, \\ U = \Phi - T \frac{\partial \Phi}{\partial t} - p \frac{\partial \Phi}{\partial p}, \\ v = \frac{1}{A} \frac{\partial \Phi}{\partial p}, \\ c_p = - T \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2}. \end{array} \right.$$

On peut également ici continuer et exprimer les autres grandeurs physiques au moyen de Φ .

Pour un système de corps dont les masses sont m_i , on a

$$(74, a) \quad F = \sum m_i F_i, \quad \Phi = \sum m_i \Phi_i,$$

où F_i et Φ_i se rapportent aux unités de masse. Ces égalités découlent immédiatement des expressions analogues pour l'énergie interne U et pour l'entropie S du système, et des formules qui déterminent les grandeurs F et Φ .

Nous allons maintenant considérer les propriétés de la fonction $F = U - TS$ et justifier la dénomination d'énergie libre qui lui a été attribuée. HELMHOLTZ décompose l'énergie totale U du système en deux parties, en posant $U = F + G$ et en appelant G énergie liée. Il est nécessaire de remarquer dès à présent que les deux désignations d'énergie libre et d'énergie liée n'ont de sens que pour des transformations *isothermiques*, c'est-à-dire dans les modifications où la température du système ne varie pas. On a évidemment $G = TS$ et en outre

$$(75) \quad \left\{ \begin{array}{l} dF = dU - TdS - SdT, \\ dG = TdS + SdT. \end{array} \right.$$

Désignons, comme précédemment (page 462), par L le travail extérieur effectué par le système ; il est préférable d'adopter une lettre particulière R , pour la valeur négative de L , c'est à-dire pour le *travail des forces extérieures dépensé sur le système*. Outre la formule $dQ = dU + dL$, nous écrirons donc aussi $dQ = dU - dR$. L'inégalité fondamentale $dQ \leq TdS$ donne

$$(76) \quad \left\{ \begin{array}{l} dU - TdS \leq dR, \\ dU - TdS \leq -dL; \end{array} \right.$$

on a alors, d'après (75),

$$\begin{aligned} (77, a) \quad & \left\{ \begin{array}{l} dF \leq -dL - SdT, \\ dF \leq dR - SdT, \end{array} \right. \\ (77, b) \quad & dG \geq dQ + SdT. \end{aligned}$$

Pour les transformations *isothermiques*, on aura donc

$$\begin{aligned} (78, a) \quad & dF \leq dR, \\ (78, b) \quad & -dF \geq dL, \\ (78, c) \quad & dG \geq dQ. \end{aligned}$$

Le signe d'égalité est, dans toutes les formules que nous venons d'écrire, relatif au cas des transformations *réversibles*. Soient F_1 et G_1 les valeurs initiales, F_2 et G_2 les nouvelles valeurs des grandeurs F et G . D'après (78, a), (78, b) et (78, c), on a

$$\begin{aligned} (78, d) \quad & F_2 - F_1 \leq R, \\ (78, e) \quad & F_1 - F_2 \geq L, \\ (78, f) \quad & G_2 - G_1 \geq Q. \end{aligned}$$

On voit ainsi que, dans les modifications *ISOTHERMIQUES* du système :

1. Tout le travail extérieur L , accompli par un système, s'effectue exclusivement aux dépens de la provision d'énergie libre. Ce travail est maximum, quand la modification du système (passage de F_1 à F_2) représente une transformation réversible.

2. Le travail R des forces extérieures n'est dépensé en totalité, pour l'accroissement de la provision d'énergie libre, que dans une transformation réversible : il atteint donc son minimum dans une telle transformation réversible.

3. Toute la chaleur affluente est employée à l'accroissement de la provision d'énergie liée.

Les formules (77, a) et (77, b) montrent que :

4. A chaque accroissement de température, une partie SdT de l'énergie libre se change en énergie liée. L'entropie S a donc, pour ainsi dire, le caractère d'une capacité calorifique de l'énergie liée.

Les trois premiers théorèmes expliquent la terminologie introduite par HELMHOLTZ ; mais nous ferons observer encore une fois que cette terminologie n'a de sens que pour les modifications *isothermiques*. Dans les modifications *adiabatiques* ($dQ = 0$), le travail dL est accompli en partie aux dépens de l'énergie libre F et en partie aux dépens de l'énergie liée G ; dans le refroidissement, qui accompagne une telle modification, la quantité de chaleur SdT passe en effet de G en F .

Comme tout le travail extérieur est effectué, dans les transformations *isothermiques*, aux dépens de l'énergie libre F , nous voyons que F représente le travail maximum accompli dans les transformations *isothermiques*, quand ces transformations sont parcourues d'une manière réversible. La formule

$$(78, g) \quad F = U + T \frac{\partial F}{\partial t},$$

qui résulte de (72), nous donne, sous sa forme la plus simple, la relation entre une provision d'énergie interne U et le travail maximum, qui peut être obtenu aux dépens de cette provision dans les transformations *isothermiques*.

Nous indiquerons, pour terminer ce paragraphe, et avant de passer aux idées nouvelles qui se sont introduites dans la Thermodynamique, avec les travaux de GIBBS, quelle est l'origine de la notion de potentiel thermodynamique, quelles formes diverses elle peut prendre par un changement des variables indépendantes, et enfin quelle généralisation elle peut recevoir quand la nature mécanique du système est quelconque.

Soit un système dont l'état est complètement déterminé par n coordonnées mécaniques x_1, x_2, \dots, x_n et par la température absolue T supposée uniforme dans tout le système; en désignant par X_1, X_2, \dots, X_n les composantes généralisées de la force extérieure, on aura,

$$dL = X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + \dots + X_n dx_n,$$

et par conséquent, dans une transformation *réversible*,

$$(78, h) \quad dU = TdS - X_1 dx_1 - X_2 dx_2 - \dots - X_n dx_n.$$

L'énergie interne U et l'entropie S dépendent seulement de l'état du système, c'est-à-dire de T, x_1, \dots, x_n ; mais cet état peut aussi être défini par les variables S, x_1, \dots, x_n et l'énergie et la température sont alors des fonctions de ces nouveaux paramètres. L'expression (78, h) correspond à ce dernier choix des variables indépendantes et montre que

$$\frac{\partial U}{\partial S} = T, \quad \frac{\partial U}{\partial x_1} = -X_1, \quad \dots, \quad \frac{\partial U}{\partial x_n} = -X_n,$$

où U est envisagé comme fonction des paramètres S, x_1, x_2, \dots, x_n ; toutes les propriétés thermodynamiques du système sont donc exprimées par les dérivées partielles de l'énergie interne U , qui peut être regardée comme le potentiel thermodynamique du système, quand on prend pour variables indépendantes les coordonnées mécaniques x_1, x_2, \dots, x_n et l'entropie S .

Cherchons les fonctions \mathcal{F} , qui jouent le rôle de potentiel thermodynamique, quand on choisit d'autres variables indépendantes; nous distinguerons ces fonctions par des indices indiquant le choix de variables que l'on a fait, de sorte que nous aurons, par exemple, $\mathcal{F}_{S,x} = U$.

Soient T, x_1, x_2, \dots, x_n les variables indépendantes; en posant $\mathcal{F}_{T,x} = U - TS$, nous avons d'après (78, h),

$$d\mathcal{F}_{T,x} = -SdT - X_1 dx_1 - X_2 dx_2 - \dots - X_n dx_n;$$

nous retrouvons donc l'énergie libre F d'HELMHOLTZ.

2. Soient T, X_1, X_2, \dots, X_n les variables indépendantes; il faut prendre alors

$$\mathcal{F}_{TX} = U - TS + X_1 x_1 + \dots + X_n x_n,$$

pour obtenir, d'après (78, h),

$$d\mathcal{F}_{TX} = -SdT + x_1dX_1 + \dots + x_ndX_n$$

et retrouver le potentiel thermodynamique que nous avons désigné par Φ .

3. Soient enfin S, X_1, X_2, \dots, X_n les variables indépendantes; le potentiel thermodynamique correspondant est, comme on le voit facilement,

$$\mathcal{F}_{S,X} = U + X_1x_1 + \dots + X_nx_n.$$

Par des considérations toutes semblables, nous pouvons obtenir les potentiels thermodynamiques relatifs à un corps déformable. Soient $e_1, e_2, e_3, g_1, g_2, g_3$ les six composantes de la déformation et $N_1, N_2, N_3, T_1, T_2, T_3$ les six composantes de l'effort en un point (Tome I); le travail de déformation accompli sur le corps et rapporté à l'unité de volume du corps non déformé est $N_1de_1 + \dots + T_1dg_1 + \dots$. Si ρ désigne la densité dans l'état non déformé, U et S l'énergie interne et l'entropie rapportées à l'unité de masse, on aura donc

$$(78, i) \quad dU = TdS + \frac{1}{\rho} (N_1de_1 + \dots + T_1dg_1 + \dots).$$

En introduisant le potentiel thermodynamique $F = U - TS$, on aura

$$dF = -SdT + \frac{1}{\rho} (N_1de_1 + \dots + T_1dg_1 + \dots).$$

D'après cela, les produits ρU et ρF signifient les potentiels élastiques considérés habituellement, qui sont rapportés à l'unité de volume non déformé et sont exprimés en fonction des déformations et de l'entropie ou de la température. Il est facile de former les potentiels thermodynamiques analogues aux potentiels $\mathcal{F}_{T,X}$ et $\mathcal{F}_{S,X}$ que nous avons envisagés plus haut. En écrivant les conditions d'intégrabilité des expressions différentielles ainsi déduites de (78, i), on trouvera les relations intéressantes établies par P. G. TAIT (1868) et soumises à l'épreuve de l'expérience par JOULE et EDLUND (page 431).

20. Systèmes dont l'état est défini par des variables qui comprennent des paramètres autres que les variables thermodynamiques ordinaires. Les conditions d'équilibre et de stabilité. — L'un des principaux résultats des travaux de GIBBS, HELMHOLTZ, DUHEM, et PLANCK, le plus caractéristique de la nouvelle ère de la Thermodynamique, consiste dans l'application des méthodes propres à cette science au cas des systèmes dont l'état est défini par des variables, qui comprennent des paramètres autres que les variables ordinaires, c'est-à-dire autres, par exemple, que deux des trois variables p, v et t . Nous nous bornerons à deux exemples.

Supposons qu'un poids déterminé de HI soit amené à l'état gazeux, une dissociation ayant lieu, c'est-à-dire une partie des molécules HI se décomposant suivant la formule $2\text{HI} = \text{I}^2 + \text{H}^2$. Le nombre μ des molécules décomposées est une grandeur variable, caractéristique de l'état donné de la substance.

Un autre exemple est fourni par un système, formé d'un sel non dissous, dans une solution saturée du même sel, et de la vapeur du dissolvant au-dessus de la solution. Les quantités de sel non dissous et de vapeur sont des variables également caractéristiques de l'état du système considéré.

Pour un tel système, on peut *imaginer* des variations des nouveaux paramètres, pour des valeurs données de v et t , ou de p et t , et se demander quelles sortes de variations sont effectivement possibles et à quelles conditions doivent satisfaire les paramètres, pour que le système se trouve en équilibre intérieur stable. Nous envisagerons d'abord la première question, relative aux *variations possibles*.

CAS I. Les variables t et v ont des valeurs données, autrement dit les autres paramètres ne peuvent varier que d'une manière *isothermique* et *isométrique*. D'après (76), nous avons la formule générale.

$$(79) \quad dU - TdS \leq dR.$$

Pour $v = \text{const.}$, $dR = 0$; $T = \text{const.}$ donne donc

$$d(U - TS) \leq 0,$$

c'est-à-dire

$$(80, a) \quad dF \leq 0.$$

Lorsque v et t sont donnés, il ne peut se produire, dans le système, que des variations pour lesquelles l'énergie libre reste invariable ou décroît. Un accroissement de l'énergie libre est impossible.

CAS II. Les variables t et p ont des valeurs données, autrement dit la variation des autres paramètres ne peut avoir lieu que d'une manière *isothermique* et *isobare*. Dans (79), il faut poser $dR = -\lambda p dv$ et nous obtenons, pour p et t constants,

$$d(U - TS + \lambda p v) \leq 0,$$

c'est-à-dire

$$(80, b) \quad d\Phi \leq 0.$$

Lorsque t et p sont donnés, il ne peut se produire, dans le système, que des variations pour lesquelles le potentiel thermodynamique Φ reste invariable ou décroît. Un accroissement de ce potentiel est impossible.

Passons maintenant à la question fondamentale des *conditions d'équilibre du système*.

Nous avons déjà introduit à la page 447 la notion d'équilibre d'un système. Différentes transformations étant imaginables dans le système *sous des conditions données*, c'est-à-dire pour v et t ou p et t donnés, il s'agit d'établir, pour chacune de ces transformations, la condition d'équilibre correspondante, autrement dit la condition qui doit être remplie pour que la transformation envisagée n'ait pas lieu.

Nous avons vu à la page 451 qu'une transformation quelconque dans un système n'est pratiquement réversible que si, pendant cette transformation, le

système s'écarte infiniment peu de l'état d'équilibre (par rapport à cette transformation). L'équilibre est donc la condition de la réversibilité; nous en concluons qu'inversement, *la réversibilité des transformations possibles est la condition de l'équilibre*. En effet, quel que soit le cas d'équilibre d'un système que nous puissions imaginer, des transformations infiniment petites sont possibles aussi bien dans un sens que dans l'autre, pour un trouble infiniment petit de cet équilibre. Si par exemple, le nombre des molécules décomposées de IH est inférieur au nombre pour lequel le système se trouve en équilibre, ce nombre peut augmenter, mais non diminuer: quand, au contraire, l'état d'équilibre est atteint, on peut aussi bien augmenter que diminuer ce nombre, en faisant varier infiniment peu l'état du système.

Appliquons ce qui vient d'être dit aux deux cas auxquels se rapportent les formules (80,a) et (80,b); la condition de réversibilité est déterminée par les signes d'égalité dans ces formules et nous obtenons par conséquent les propositions importantes:

I. Lorsque t et v sont donnés, le système se trouve en équilibre, par rapport à toute transformation imaginable, si la condition

$$(81,a) \quad dF = 0$$

est remplie pour une telle transformation infiniment petite.

II. Lorsque t et p sont donnés, le système se trouve en équilibre, par rapport à toute transformation imaginable, si la condition

$$(81,b) \quad d\Phi = 0$$

est remplie pour une telle transformation infiniment petite.

Les différentielles dF et $d\Phi$ se rapportent aux variations du système, *imaginables* sous les conditions données (t et v ou t et p constants) et compatibles avec les conditions intérieures, c'est-à-dire avec les relations qui existent entre les autres paramètres. Ainsi, les variations des quantités IH , I^2 et H^2 sont soumises à la condition que la somme des masses doit rester constante et que le nombre des molécules I^2 doit être égal au nombre des molécules H^2 . Dans l'autre exemple que nous avons cité, la masse du sel non dissous, plus celle du sel dissous doit rester constante; il en est de même de la masse du dissolvant, plus celle de la vapeur.

On peut obtenir par une autre voie les égalités (81,a) et (81,b). Le système se trouvera évidemment en équilibre stable, si toutes les variations imaginables sont *impossibles*, c'est-à-dire donnent $dF > 0$ ou $d\Phi > 0$. Il s'ensuit que le système sera en équilibre, quand F ou Φ atteindront leur minimum, ce qui est exprimé par les égalités (81,a) et (81,b). Il résulte évidemment de là que $dF = 0$ ou $d\Phi = 0$ est une condition *suffisante* pour l'équilibre, mais non une condition *nécessaire*. On observe, en effet, des cas d'équilibre dans lesquels F ou Φ ne sont pas minimum, seulement l'équilibre est *instable* et facilement détruit dans le sens où F et Φ décroissent.

Dans son célèbre travail sur *l'équilibre des systèmes chimiques* (1878), GIBBS a pris pour point de départ, en ce qui concerne l'équilibre et la stabilité d'un

système isolé de toute influence extérieure, un critérium qui peut prendre les deux formes équivalentes suivantes :

I. Pour l'équilibre d'un système isolé, il est nécessaire et suffisant que, dans toutes les variations possibles du système, qui n'altèrent pas son énergie, la variation de l'entropie soit nulle ou négative, ce qui peut s'écrire

$$(82) \quad (\partial S)_U \leq 0.$$

II. Pour l'équilibre d'un système isolé, il est nécessaire et suffisant que, dans tous les changements d'état possibles du système, qui ne font pas varier son énergie, la variation de son énergie soit nulle ou positive, ce qui peut s'écrire

$$(83) \quad (\partial U)_S \geq 0.$$

La première proposition se rapporte évidemment à un système absolument fermé ; dans la seconde, Gibbs entend par système isolé un système entre lequel et le monde extérieur il ne peut se produire aucun autre échange d'énergie qu'un échange de chaleur.

L'équivalence de ces deux propositions se démontre en remarquant qu'il est toujours possible soit d'augmenter à la fois, soit de diminuer à la fois l'énergie et l'entropie en fournissant ou enlevant de la chaleur à une partie quelconque du système. Supposons que la condition (83) soit remplie, sans que la condition (82) le soit. Si la condition (82) n'est pas remplie, il y aura quelque variation de l'état du système pour laquelle

$$\partial S > 0 \quad \text{et} \quad \partial U = 0.$$

En diminuant, après cette variation, à la fois l'énergie et l'entropie du système, nous pourrions arriver à un état pour lequel l'ensemble des deux variations subies par le système satisfera à la double relation

$$\partial S = 0 \quad \text{et} \quad \partial U < 0,$$

c'est-à-dire que, contrairement à l'hypothèse initiale, la relation (83) n'est pas satisfaite.

Inversement, si la condition (82) était remplie, sans que la condition (83) le soit, il y aurait un changement de l'état du système pour lequel

$$\partial U < 0 \quad \text{et} \quad \partial S = 0,$$

d'où l'on déduirait qu'il en existe également un pour lequel on a la relation

$$\partial U = 0 \quad \text{et} \quad \partial S > 0,$$

c'est-à-dire que, contrairement à l'hypothèse initiale, la condition (82) ne serait pas remplie.

Quand il s'agit seulement d'exprimer l'équilibre, les variations ∂U , ∂S peuvent être remplacées par les différentielles dU , dS ; mais, pour la distinction des différentes espèces d'équilibre au point de vue de leur stabilité, les infini-

ment petits d'ordre supérieur ne doivent pas être négligés, et c'est dans ce dernier cas que nous emploierons le signe de variation δ . Moyennant cette convention, il est possible d'exprimer la condition nécessaire et suffisante des différentes espèces d'équilibre de la manière suivante.

Pour l'équilibre stable, on a les deux relations équivalentes

$$(\partial S)_U < 0 \quad \text{ou} \quad (\partial U)_S > 0.$$

Pour l'équilibre indifférent, il faudra que, dans quelques changements du système, on ait la relation

$$(\partial S)_U = 0 \quad \text{ou} \quad (\partial U)_S = 0,$$

tandis que, pour le plus grand nombre, on a

$$(\partial S)_U < 0 \quad \text{ou} \quad (\partial U)_S > 0,$$

et pour l'équilibre instable, il devra y avoir quelques changements qui satisferont à la relation

$$(\partial S)_U > 0,$$

et aussi quelques-uns pour lesquels

$$(\partial U)_S < 0,$$

tandis que, pour le plus grand nombre, on a

$$(\partial S)_U \leq 0 \quad \text{ou} \quad (\partial U)_S \geq 0.$$

GIBBS démontre d'abord que les conditions précédentes sont suffisantes. Nous utiliserons ici la traduction que LE CHATELIER a donnée des considérations de GIBBS. Supposons, en premier lieu, que le système soit dans un état tel que son entropie soit plus grande que dans tout autre état possédant la même énergie; il est évidemment en équilibre, parce que tout changement spontané entraînerait, d'après l'hypothèse faite, une diminution d'énergie, ce qui est impossible dans un système isolé. On peut ajouter qu'un tel équilibre est stable, parce qu'aucune cause infiniment petite (se rapportant soit à un changement de l'état initial, soit à l'action d'un corps extérieur) ne peut entraîner un changement fini d'état, qui serait alors accompagné d'une diminution finie d'entropie ou d'une augmentation finie d'énergie.

Soit maintenant un système ayant la plus grande entropie compatible avec son énergie, et, par suite, la plus petite énergie compatible avec son entropie, mais tel qu'il existe d'autres états du même système possédant la même entropie et la même énergie. Il est impossible qu'aucune des masses en présence se mette en mouvement, parce qu'une partie de l'énergie se trouvant alors sous forme de force vive, un état du système identique, sous tous les autres rapports, à l'état actuel mais étant au repos, aurait, pour la même entropie, une énergie moindre, ce qui est contraire à la donnée. (Ce raisonnement ce-

pendant ne peut être appliqué aux mouvements internes d'une masse, dans le cas de la diffusion par exemple, parce que les quantités de mouvement de ces déplacements de sens contraire se compensent l'une l'autre). Il ne peut pas y avoir non plus dans ces conditions d'échange de chaleur par conduction, parce qu'il en résulterait, contrairement à l'hypothèse faite, un accroissement d'entropie, la chaleur descendant toujours des corps les plus chauds aux corps les plus froids. Tout échange de chaleur par radiation est également impossible. Il est donc démontré que la condition d'équilibre énoncée est suffisante au moins en ce qui concerne le mouvement et la chaleur; mais, pour démontrer qu'il en est de même en ce qui concerne les déplacements par diffusion, les changements chimiques et moléculaires qui peuvent s'accomplir sans être accompagnés ni suivis par des mouvements de masse, ni des échanges de chaleur, il faut recourir à des considérations d'un ordre plus général. Les considérations suivantes semblent, d'après GIBBS, justifier la croyance que la condition d'équilibre est en tout état de cause suffisante.

Supposons, pour mettre à l'épreuve la validité de cette supposition, qu'un système puisse avoir la plus grande entropie compatible avec son énergie sans être en équilibre. Il devra alors se produire des changements dans le système, mais ils ne pourront être accompagnés d'aucun changement d'entropie, ni d'énergie, et la condition première que l'entropie du système ait la valeur la plus grande compatible avec son énergie, subsistera entière.

Considérons un changement effectué dans un temps assez court pour qu'il puisse être considéré comme uniforme pendant cet intervalle de temps. Ce temps doit être choisi de façon que la vitesse du changement ne soit pas infiniment petite, ce qui est toujours facile, parce que la vitesse ne peut être infiniment petite que pour certaines valeurs singulières du temps. Aucun changement de l'état du système, n'altérant pas la valeur de son énergie et commençant à partir de l'état supposé du système au début de la courte période de temps considérée, ne peut faire croître son entropie. Il sera alors possible, par une légère modification dans les conditions du phénomène, de faire que des changements identiques ou du moins très voisins de ceux qui sont censés se produire, entraînent nécessairement une diminution d'entropie sans variation d'énergie, ce qui rend de tels changements impossibles. Ces modifications peuvent être apportées soit dans la valeur des variables qui définissent l'état du système, soit dans celle des constantes qui définissent sa nature, soit dans la forme des fonctions qui expriment ses lois, pourvu bien entendu qu'aucune de ces modifications ne soit contraire aux principes de la thermodynamique. Par exemple, on pourra modifier la pression ou la température, la composition des différents corps du système, ou, si aucune des modifications qui peuvent être réellement effectuées ne suffit pour amener le résultat cherché, on pourra admettre des modifications dans les propriétés des diverses substances, à condition de ne pas sortir des lois générales de la matière. S'il existait alors dans le système primitivement envisagé une tendance quelconque au changement, ce serait une tendance qui pourrait être annihilée par une modification infiniment petite dans les conditions du phénomène. Cette supposition est inadmissible; il faut donc admettre que, dans tous les

cas, un système est en équilibre, quand il a la plus grande entropie compatible avec son énergie, ou, ce qui revient au même, la plus petite énergie compatible avec son entropie.

Les mêmes considérations s'appliquent évidemment au cas où un système est dans un état pour lequel on a la relation $\partial S \leq 0$, dans tous les changements *possibles* infiniment petits pour lesquels $\partial U = 0$, même si l'entropie n'a pas la plus petite valeur qu'elle puisse prendre pour la même énergie. (GIBBS donne ici au mot *possible* un sens ne différant pas sensiblement de celui que l'on donne habituellement au mot *réversible*).

Le seul cas, dans lequel il reste à prouver que la condition d'équilibre est suffisante est celui dans lequel $dS \leq 0$, dans tous les changements laissant l'énergie invariable, quoique, dans quelques-uns de ces changements, $\partial S > 0$, c'est-à-dire lorsque la valeur de l'entropie se présente sous certains rapports avec les caractères d'un minimum. Dans ce cas, les considérations précédemment développées par GIBBS ne peuvent pas être utilisées sans quelques modifications, parce que le changement d'état peut être, au début, infiniment lent, et ce n'est qu'à l'origine du changement que la relation $dS \leq 0$ s'applique. Mais les dérivées de tout ordre, prises par rapport au temps, des grandeurs qui déterminent l'état du système, sont des fonctions continues des mêmes quantités. Aucune de ces dérivées ne peut avoir une valeur différente de zéro pour l'état du système dans lequel $(dS)_U \leq 0$. Autrement, il serait en général possible, comme précédemment, de modifier infiniment peu certaines conditions de manière à rendre impossible un changement semblable, ou à très peu près semblable à celui qui est censé se produire ; cette modification infiniment petite des conditions amènerait une variation finie dans la grandeur des dérivées qui avaient précédemment des valeurs finies, ou dans quelques dérivées d'ordre inférieur, ce qui serait contraire à la continuité dont nous avons le droit d'admettre l'existence. De telles considérations semblent autoriser à considérer, comme un cas d'équilibre théorique, le cas qui est envisagé ici, bien que cet équilibre évidemment instable ne puisse être réalisé.

Il reste maintenant à démontrer que la condition énoncée est en tout état de cause une condition nécessaire de l'équilibre. Il en est évidemment ainsi toutes les fois que les tendances actives du système se contrebalancent de telle façon que tous les changements, excepté ceux qui sont exclus par l'énoncé de la condition d'équilibre, puissent s'effectuer d'une façon réversible (c'est-à-dire dans les deux sens opposés), en partant des états du système infiniment voisin de celui qui est envisagé.

Dans ces conditions, on peut faire abstraction du signe de l'inégalité et écrire que la condition d'un semblable équilibre est

$$(dS)_U = 0 \quad \text{ou} \quad (dU)_S = 0.$$

Mais, pour prouver que la condition énoncée est dans tous les cas nécessaire, il faut établir que, dans tout système ne se transformant pas spontanément quand il est isolé, les changements infiniment petits de son état, n'en-

traînant pas de déplacement d'aucune partie, même infiniment petite de sa matière, qui diminueraient son énergie d'une quantité qui n'est pas infiniment petite par rapport aux quantités qui déterminent l'état de ce système, sans faire varier son entropie — ou si le système a quelques-unes de ses parties isolées au point de vue thermique — sans altérer l'entropie des parties semblables, sont empêchés par des forces passives ou des résistances analogues au frottement.

Puisque les variations envisagées de l'état du système sont capables de diminuer son énergie sans altérer son entropie, il faut admettre qu'il est possible, au moins théoriquement, de produire le changement en question par quelque procédé peut-être très détourné, qui permette de recueillir une certaine quantité du travail (en excès sur celui dépensé pour provoquer la transformation du système). On peut donc admettre que les forces actives, les tendances du système favorisent le changement en question et que l'équilibre ne subsiste que parce que ce changement est empêché par des résistances passives.

Les considérations précédentes suffisent, semble-t-il, pour établir la validité des conditions de l'équilibre qui ont été formulées. Les conditions de stabilité peuvent facilement être déduites de celles d'équilibre.

Nous avons vu, page 528 que la condition nécessaire et suffisante pour l'équilibre d'un système est

$$(83, a) \quad dF \geq 0,$$

la température restant invariable. Il est intéressant de montrer directement l'équivalence des conditions (83) et (83, a), quand elles sont appliquées à un système dont la température est uniforme dans toute son étendue.

Si quelques changements d'état d'un semblable système ne satisfont pas à (83), on aura pour ces variations

$$dU < 0 \quad \text{et} \quad dS = 0.$$

Si la température du système pendant son état variable n'est pas uniforme, on peut évidemment augmenter son entropie sans modifier son énergie, en laissant la chaleur passer des parties les plus chaudes sur les plus froides. L'état ayant la plus grande entropie, pour une énergie donnée $U + dU$, sera nécessairement un état de température uniforme. Pour cet état (considéré comme un changement de l'état initial)

$$dU < 0 \quad \text{et} \quad dS > 0;$$

par conséquent, puisque l'on peut à la fois diminuer l'énergie et l'entropie en refroidissant le système, il y aura un état de température uniforme (considéré comme un changement de l'état initial) pour lequel

$$dU < 0 \quad \text{et} \quad dS = 0.$$

On peut donc en conclure que pour des systèmes à température initialement

uniforme, la condition (83) ne sera pas altérée, si on limite les changements à ceux qui concernent l'uniformité de température.

Se limitant alors aux états de température uniforme, on aura par différentiation

$$(83,b) \quad dU - FdS = dF + SdT.$$

Il y a évidemment des changements du système (produits par échauffement ou refroidissement), pour lesquels

$$dU - T dS = 0 \quad \text{et par suite} \quad dF + SdT = 0,$$

sans que ni dS ni dT aient une valeur nulle. Cela suffit pour montrer que la condition (83) est équivalente à

$$dU - TdS \geq 0,$$

que la condition (83,a) est équivalente à

$$dF + SdT \geq 0,$$

et, d'après (83,b) que les deux dernières conditions sont équivalentes.

L'équivalence de la condition $d\Phi \geq 0$ (pour T et p invariables) avec (83) s'établirait facilement par des considérations semblables.

P. DUHEM (1894) a étudié la stabilité d'un système, en s'appuyant sur le criterium de DIRICHLET dans la Dynamique. La stabilité dépend des changements infiniment petits du second ordre du potentiel thermodynamique, quand les variables définissant l'état du système subissent des variations infiniment petites du premier ordre: l'expression analytique des conditions de stabilité comprend par suite les dérivés partielles du second ordre du potentiel thermodynamique. Si le système est soumis à des forces extérieures, qui ont un potentiel P , le système est stable à l'égard de tous les changements adiabatiques, lorsque $U + P$ est minimum, et il est stable à l'égard de toutes les modifications isothermiques, quand $U - TS + P$ est minimum.

Comme nous l'avons déjà dit, nous reviendrons dans la suite, à propos du principe de LE CHATELIER-BRAUN, sur les considérations précédentes relatives aux conditions d'équilibre et de stabilité, et nous envisagerons en particulier les inégalités d'où l'on peut de différentes manières déduire ce principe.

Nous avons mentionné plusieurs fois que c'est GIBBS qui, parmi tous les auteurs, s'est avancé le plus loin dans la généralisation des propositions fondamentales de la Thermodynamique et dans l'élargissement du domaine auquel ces propositions peuvent être appliquées. Nous dirons ici quelques mots sur ces recherches de GIBBS, dont nous recommandons l'étude aux lecteurs qui désirent approfondir la Thermodynamique moderne.

Appelons *phases* les parties d'un système qui sont *séparables mécaniquement* (nous reviendrons sur cette notion d'une manière plus précise dans le dernier Chapitre). Chaque phase peut être constituée par différentes substances et une même substance peut entrer dans différentes phases. Soient $m_1', m_1'', m_1''', \dots$ les quantités de matière dans la première phase; $m_2', m_2'', m_2''', \dots$ celles dans

la seconde phase, d'une manière générale m_i' , m_i'' , m_i''' , ... les quantités dans la i^{e} phase, les mêmes accents supérieurs se rapportant à la même substance. GIBBS comprend, parmi les modifications du système, le passage d'une substance d'une phase dans une autre (fusion, solidification, vaporisation, dissolution, dissociation, etc.), et, en désignant par dU la variation de l'énergie du système dans une variation infiniment petite de l'état, il pose

$$(84) \quad dU = TdS - Apdv + \sum \pi_i' dm_i' + \sum \pi_i'' dm_i'' + \dots$$

Chaque sommation correspond évidemment à une même phase. GIBBS nomme les fonctions π_i' , π_i'' , ..., rapportées à l'unité de masse des substances considérées, les *potentiels* de ces substances; HELM les appelle *intensités*; l'expression aujourd'hui la plus usuelle est celle de *potentiels chimiques*. En différentiant

$$\Phi = U - TS + Apv,$$

on a

$$d\Phi = dU - TdS + Apdv - SdT + Avdp;$$

d'où, d'après (84),

$$d\Phi = -SdT + Avdp + \sum \pi_i' dm_i' + \sum \pi_i'' dm_i'' + \dots$$

Maintenant, si le système doit être en équilibre à une température donnée ($dT = 0$) et sous une pression donnée ($dp = 0$), c'est-à-dire si aucun passage de substance d'une phase à une autre ne doit avoir lieu, on a, d'après (81, b),

$$(85) \quad \sum \pi_i' dm_i' + \sum \pi_i'' dm_i'' + \dots = 0.$$

Il faut ajouter les conditions :

$$(86) \quad \begin{cases} dm_1' + dm_2' + dm_3' + \dots = 0 \\ dm_1'' + dm_2'' + dm_3'' + \dots = 0 \\ \dots \dots \dots \end{cases},$$

qui expriment que la quantité totale de chaque substance, dans les changements de phase, reste invariable. Comme on peut annuler les variations qui entrent dans (86), pour toutes les substances sauf une, il résulte immédiatement de (85) et (86) que

$$\begin{aligned} \pi_1' &= \pi_2' = \pi_3' = \dots \\ \pi_1'' &= \pi_2'' = \pi_3'' = \dots \\ &\dots \end{aligned}$$

Les potentiels chimiques doivent, pour chaque substance, posséder la même valeur dans toutes les phases du système.

Nous nous bornerons à ces indications sommaires sur les travaux de GIBBS; nous signalerons pourtant encore ses recherches extrêmement intéressantes sur les *surfaces thermodynamiques*.

21. L'interprétation mécanique du second principe. — Nous avons exposé dans ce Chapitre les fondements de la Thermodynamique et nous avons cherché à familiariser le lecteur avec les relations qui existent entre les grandeurs les plus importantes qu'on y rencontre. Nous sommes loin évidemment d'avoir épuisé le point de vue théorique et en particulier nous n'avons pas abordé le sujet complexe de *l'interprétation mécanique du second principe* ; nous traiterons rapidement, pour terminer, cette question, dont nous donnerons plus loin une bibliographie détaillée.

Si nous admettons que la chaleur consiste au fond en des mouvements mécaniques particuliers et peut-être très compliqués des parties ultimes de la matière, l'idée vient tout de suite qu'il doit être possible de déduire le second principe de la Thermodynamique des équations de la Mécanique rationnelle. BOLTZMANN (1866 et 1877), CLAUSIUS (1870) et SZILY (1872) se sont occupés les premiers de cette question, puis LOSSCHMIDT, RECKNAGEL, W.-A. MICHELSON (de Moscou), OPPENHEIM, J.-J. MULLER, LEDIEU, G.-H. BRYAN (1900), EINSTEIN (1902) et d'autres encore. HELMHOLTZ (1884) a pris pour point de départ la théorie des systèmes monocycliques, déjà envisagés, quoique sous une forme plus particulière, par W.-J.-M. RANKINE (1855, 1875), et étudiés plus tard par HERTZ dans ses Principes de Mécanique.

Les premières recherches de BOLTZMANN ont été faites dans une voie qui rappelle celle suivie en Mécanique pour établir le principe de la moindre action. Les travaux de CLAUSIUS et de SZILY reposent sur le principe de d'ALEMBERT ou sur celui d'HAMILTON et contiennent l'hypothèse plus ou moins nettement formulée que les mouvements calorifiques sont des mouvements que l'on pourrait appeler stationnaires ou quasi-périodiques.

Auparavant, CLAUSIUS (1862) s'était engagé dans une voie beaucoup plus générale, en partant de la supposition que *tout le travail mécanique effectué aux dépens de la chaleur, dans un changement d'état réversible infiniment petit d'un corps, est proportionnel à la température absolue T à laquelle s'opère cette modification*. Nous avons vu que $dQ = dW + dP + dL$ (page 462), où dP et dL sont dépensés pour la production du travail intérieur et du travail extérieur et où $dW + dP = dU$. CLAUSIUS introduit une nouvelle grandeur Z qu'il appelle *disgrégation* et qui mesure le degré de cohésion des éléments de la substance, ou encore le degré de division du corps. Ainsi, par exemple, la disgrégation d'un corps est plus grande à l'état liquide qu'à l'état solide, et plus grande à l'état gazeux qu'à l'état liquide. CLAUSIUS admet que le travail dépensé pour l'accroissement dZ de la disgrégation est proportionnel à T , c'est-à-dire qu'il écrit, K étant un facteur de proportionnalité,

$$(87) \quad dP + dL = AKTdZ,$$

ou, en divisant par T :

$$(87, a) \quad \frac{dP + dL}{T} = AKdZ.$$

CLAUSIUS s'est plus complètement appuyé sur les principes de la Mécanique dans les considérations suivantes. Soit un système de points matériels que

nous supposerons libres (toutes les liaisons étant remplacées par des forces); désignons par r la distance à l'origine des axes de référence du point du système dont les coordonnées sont x, y, z ; en multipliant respectivement les équations du mouvement par x, y, z et en ajoutant, on a :

$$\frac{1}{4} \frac{d}{dt} \sum m \frac{dr^2}{dt} = \frac{1}{2} \sum mv^2 + \frac{1}{2} \sum (Xx + Yy + Zz),$$

X, Y, Z étant les composantes de la force qui agit sur le point de masse m et v étant la vitesse de ce point; on peut encore écrire cette équation, qui est due à YVON VILLARCEAU (1872) :

$$\frac{dR}{dt} = T - V,$$

en posant

$$R = \frac{1}{4} \sum m \frac{dr^2}{dt}, \quad T = \frac{1}{2} \sum mv^2, \quad V = -\frac{1}{2} \sum (Xx + Yy + Zz);$$

T est la force vive du système, et V ce que CLAUSIUS a appelé le *viriel* des forces qui agissent sur ce système. En intégrant entre deux instants t_0 et t_1 , on a

$$R_1 - R_0 = \int_{t_0}^{t_1} T dt - \int_{t_0}^{t_1} V dt;$$

si le membre de gauche oscille entre des limites infiniment rapprochées, quand $t_1 - t_0$ est infiniment grand, et si l'on désigne par T_m et V_m les valeurs moyennes que prennent alors T et V , on voit que $T_m = V_m$; autrement dit, *la force vive moyenne est égale au viriel moyen*.

Beaucoup de considérations physiques portent à croire que la température absolue d'un corps est la force vive moyenne qui se trouve évaluée par le théorème de CLAUSIUS que nous venons d'établir. Nous laisserons de côté les conséquences que l'on peut tirer de ce théorème et de la notion de viriel, pour indiquer comment CLAUSIUS arrive à une proposition de même forme que le second principe de la Thermodynamique.

On voit facilement que

$$\begin{aligned} \delta \int_{t_0}^{t_1} T dt &= \left[\sum m \left(\frac{dx}{dt} \delta x + \frac{dy}{dt} \delta y + \frac{dz}{dt} \delta z \right) \right]_{t_0}^{t_1} \\ &+ \int_{t_0}^{t_1} \left\{ \delta T - \sum m \left(\frac{d^2x}{dt^2} \delta x + \frac{d^2y}{dt^2} \delta y + \frac{d^2z}{dt^2} \delta z \right) \right\} dt. \end{aligned}$$

D'autre part, si P est l'énergie potentielle du système, on a, d'après le principe de D'ALEMBERT,

$$\sum m \left(\frac{d^2x}{dt^2} \delta x + \frac{d^2y}{dt^2} \delta y + \frac{d^2z}{dt^2} \delta z \right) + \sum \left(\frac{\partial P}{\partial x} \delta x + \frac{\partial P}{\partial y} \delta y + \frac{\partial P}{\partial z} \delta z \right) = 0.$$

Mais on doit avoir égard, dans la recherche actuelle, aux paramètres contenus dans l'énergie potentielle. Lorsqu'on considère l'intégrale d'HAMILTON, on ne fait pas varier ces paramètres ; mais ici, ils doivent être regardés comme étant ce qu'HELMHOLTZ a appelé les *coordonnées contrôlables* du corps. Le changement de ces coordonnées contrôlables, que nous désignerons par p , définit le changement *visible* du corps que l'on considère ; x, y, z sont au contraire des coordonnées incontrôlables, relatives à la position des molécules. D'après cela, on a

$$\delta P = \sum \left(\frac{\partial P}{\partial x} \delta x + \frac{\partial P}{\partial y} \delta y + \frac{\partial P}{\partial z} \delta z \right) + \sum \frac{\partial P}{\partial p} \delta p,$$

et par suite, on peut écrire

$$\delta \int_{t_0}^{t_1} 2T dt = \left[\sum m \left(\frac{dx}{dt} \delta x + \frac{dy}{dt} \delta y + \frac{dz}{dt} \delta z \right) \right]_{t_0}^{t_1} + \int_{t_0}^{t_1} \left(\delta T + \delta P - \sum \frac{\partial P}{\partial p} \delta p \right) dt.$$

Dans la Thermodynamique, on néglige en général l'énergie du mouvement visible du corps, c'est-à-dire la force vive relative aux coordonnées contrôlables. On a donc

$$\sum \frac{\partial P}{\partial p} \delta p = - \delta L,$$

où δL signifie le travail total extérieur, qui est exécuté dans un changement des coordonnées contrôlables. Mais, d'après le premier principe,

$$\delta Q = \delta T + \delta P + \delta L ;$$

on obtient finalement

$$\delta \int_{t_0}^{t_1} 2T dt = \left[\sum m \left(\frac{dx}{dt} \delta x + \frac{dy}{dt} \delta y + \frac{dz}{dt} \delta z \right) \right]_{t_0}^{t_1} + \int_{t_0}^{t_1} \delta Q dt.$$

Soit $t_0 - t_1 = ni$ et introduisons la valeur moyenne T_m ; nous avons

$$\delta(2niT_m) = \left[\sum m \left(\frac{dx}{dt} \delta x + \frac{dy}{dt} \delta y + \frac{dz}{dt} \delta z \right) \right]_{t_0}^{t_1} + ni\delta Q_m$$

ou

$$\frac{\delta Q_m}{T_m} = \delta \log (iT_m)^2 - \frac{\left[\sum m \left(\frac{dx}{dt} \delta x + \frac{dy}{dt} \delta y + \frac{dz}{dt} \delta z \right) \right]_{t_0}^{t_1}}{niT_m}.$$

Supposons que le mouvement du système considéré de points matériels soit tel qu'on puisse choisir i de manière que le second terme du second membre s'annule ou décroisse indéfiniment, quand n est infiniment grand ; on a alors simplement

$$\frac{\delta Q_m}{T_m} = \delta \log (iT_m)^2,$$

résultat de forme analogue à celle du second principe de la Thermodynamique.

HELMHOLTZ est arrivé à une conclusion du même genre par la considération des systèmes *monocycliques*. Un système *cyclique* est d'une manière générale un système qui contient un ou plusieurs mouvements fermés sur eux-mêmes (par exemple, un ou plusieurs mouvements de rotation). Les paramètres qui définissent les mouvements fermés sont appelés *coordonnées cycliques* ou *incontrôlables*; les autres paramètres sont les *coordonnées contrôlables*. On suppose que l'énergie cinétique et l'énergie potentielle du système ne dépendent pas des coordonnées cycliques; l'énergie cinétique est une fonction des vitesses relatives aux coordonnées cycliques; les vitesses relatives aux coordonnées non cycliques sont petites et il en est de même des accélérations, pour les deux espèces de coordonnées.

Soient q_a, q_b les paramètres du mouvement du système, les indices a et b se rapportant respectivement aux coordonnées non cycliques et cycliques, et p_a, p_b les quantités de mouvement correspondantes, P_a, P_b les composantes de la force extérieure, au sens que l'on adopte dans les équations de LAGRANGE. Désignons par U l'énergie totale, que nous regarderons comme une fonction des coordonnées et des quantités de mouvement, par T, P les énergies cinétique et potentielle; les équations d'HAMILTON donnent pour les deux genres de coordonnées

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\partial U}{\partial p} = \frac{\partial T}{\partial p} \quad \text{et} \quad P = \frac{dp}{dt} + \frac{\partial U}{\partial q}.$$

En vertu des hypothèses que nous avons faites à l'égard des q_b , nous avons

$$P_b = \frac{dp_b}{dt},$$

et, si dQ est le travail total relatif aux coordonnées q_b dans le temps dt ,

$$dQ = \sum P_b dq_b = \sum \frac{dq_b}{dt} dp_b.$$

L'énergie cinétique T est une forme quadratique homogène des quantités de mouvement p_a, p_b ; par suite

$$2T = \sum \left(p_a \frac{\partial T}{\partial p_a} + p_b \frac{\partial T}{\partial p_b} \right) = \sum \left(p_a \frac{dq_a}{dt} + p_b \frac{dq_b}{dt} \right),$$

ou, en négligeant $\frac{dq_a}{dt}$, conformément à nos hypothèses,

$$2T = \sum p_b \frac{dq_b}{dt}.$$

Pour un système *monocyclique*, nous avons donc

$$\frac{dQ}{dt} = dp_b, \quad \frac{dQ}{T} = 2d \log p_b.$$

Un certain nombre d'exemples de systèmes monocycliques ont été indiqués par BOLTZMANN ; nous mentionnerons, en particulier, le régulateur de WATT et le courant de particules que représente un anneau de Saturne.

La difficulté, dans ces théories mécaniques, consiste à définir l'équilibre calorifique et à expliquer l'irréversibilité. Pour écarter cet obstacle, BOLTZMANN (1877) s'est servi de la méthode de recherche que nous avons appelée *statistique* (page 457). Nous avons vu que la tendance exprimée par le second principe peut être considérée, dans les phénomènes de la nature, comme une tendance à passer des états moins probables aux plus probables. BOLTZMANN a montré que, dans cette manière de voir, l'entropie est le *logarithme de la probabilité* d'un état déterminé, à une constante près.

GIBBS s'est placé à un point de vue beaucoup plus général que celui de BOLTZMANN et a montré qu'une multiplicité de systèmes dynamiques, comme celle dont nous avons parlé à la page 5, possède des propriétés statistiques tout à fait analogues aux propriétés par lesquelles sont définies la température et l'entropie. Nous avons indiqué, page 5, que le coefficient de probabilité P , qui est une fonction des coordonnées q et des quantités de mouvement p , ne varie pas avec le temps ; l'énergie totale U possédant la même invariance que P , GIBBS pose $P = f(U)$ et considère le cas simple où

$$S = \log P = \frac{F - U}{T},$$

F et T étant des constantes. Lorsqu'on étend l'intégration à toutes les phases possibles de la multiplicité, on a évidemment

$$\int \dots \int P dq_1 \dots dp_n = 1,$$

d'où

$$e^{-\frac{F}{T}} = \int \dots \int e^{-\frac{U}{T}} dq_1 \dots dp_n.$$

Cette équation montre que F est une fonction des *paramètres extérieurs* de la multiplicité, c'est-à-dire des coordonnées que nous avons appelées *contrôlables*. Faisons varier ces paramètres, que nous désignerons par a, b, c , etc. Nous aurons

$$\begin{aligned} e^{-\frac{F}{T}} \left(-\frac{1}{T} dF + \frac{F}{T^2} dT \right) &= \frac{1}{T^2} dT \int \dots \int U e^{-\frac{U}{T}} dq_1 \dots dp_n \\ &\quad - \frac{1}{T} da \int \dots \int \frac{\partial U}{\partial a} e^{-\frac{U}{T}} dq_1 \dots dp_n \\ &\quad - \frac{1}{T} db \int \dots \int \frac{\partial U}{\partial b} e^{-\frac{U}{T}} dq_1 \dots dp_n - \text{etc.}, \end{aligned}$$

ou, en multipliant par $T e^{\frac{F}{T}}$ et en posant $-\frac{\partial U}{\partial a} = A$, $-\frac{\partial U}{\partial b} = B$, etc.,

$$\begin{aligned} -dF + \frac{F}{T} dT &= \frac{1}{T} dT \int \dots \int U e^{\frac{F-U}{T}} dq_1 \dots dp_n \\ &+ da \int \dots \int A e^{\frac{F-U}{T}} dq_1 \dots dp_n \\ &+ db \int \dots \int B e^{\frac{F-U}{T}} dq_1 \dots dp_n + \text{etc.} \end{aligned}$$

c'est-à-dire, en désignant par l'indice m la valeur moyenne d'une fonction quelconque,

$$dF = \frac{F}{T} dT - \frac{U_m}{T} dT - A_m da - B_m db - \dots$$

On a $\frac{F - U_m}{T} = S_m$; par conséquent

$$dF = S_m dT - A_m da - B_m db - \dots;$$

mais $dF - dU_m = T dS_m + S_m dT$; on a donc finalement

$$dU_m = -T dS_m - A_m da - B_m db - \dots$$

Cette équation, si nous supprimons l'indice m , est de forme identique à l'équation thermodynamique

$$dS = \frac{dU + A da + B db + \dots}{T},$$

ou

$$dU = T dS - A da - B db - \dots,$$

qui exprime le second principe pour les changements réversibles.

A. EINSTEIN, dans ses deux mémoires de 1902 et 1903 sur la théorie cinétique de l'équilibre calorifique et du second principe de la Thermodynamique a suivi une voie analogue à celle que nous venons d'indiquer et a pu aborder ensuite en 1905 l'étude du mouvement des particules en suspension dans un liquide et plus tard (1906) celle des mouvements browniens (page 503).

On trouvera une généralisation intéressante des formules de la Thermodynamique, dans un travail très étendu de A. v. OETTINGEN (1885).

BIBLIOGRAPHIE

On trouvera une bibliographie complète de la Thermodynamique, jusqu'à la première moitié de l'année 1889, dans l'ouvrage de A. TUCKERMANN, *Index of the Literature of Thermodynamics*, Washington, 1890. (*Smithsonian miscellaneous collections*, vol. 34, art. II). Dans la première partie de cet ouvrage, les mémoires sont distribués, d'après leur contenu, dans 58 chapitres, et dans chaque chapitre sont présentés suivant l'ordre chronologique; dans la seconde partie, les mémoires sont donnés par auteur, suivant l'ordre alphabétique. Il est indiqué en tout plus de 1700 mémoires.

On trouvera également une bibliographie détaillée jusqu'à l'année 1870, dans l'ouvrage de E. VERDET, *Théorie mécanique de la chaleur*, Paris, 1868-1872, T. II, p. 267-338 (*Œuvres*, T. VII et VIII).

Ouvrages généraux sur la Thermodynamique.

- OKATOW. — *Thermodynamique*, (en russe), St-Petersbourg, 1871.
 ZILOW. — *Éléments de la théorie mécanique de la chaleur*, Moscou, 1882 (en russe).
 G.-A. HIRN. — *Théorie mécanique de la chaleur*, 3^e éd., Paris, 1875-1876.
 E. VERDET. — *Théorie mécanique de la chaleur*, Paris, 1868-1872.
 J. MOUTIER. — *Éléments de thermodynamique*, Paris, 1872; *La Thermodynamique et ses principales applications*, 2^e édit., Paris, 1885.
 C. BRIOT. — *Théorie mécanique de la chaleur*, Paris, 1^{re} éd., 1869; 2^e édit. publiée par MASCART, 1883.
 P. DE SAINT-ROBERT. — *Principes de Thermodynamique*, Turin, 1^{re} éd., 1865, 2^e éd., 1870.
 J. BERTRAND. — *Thermodynamique*, Paris, 1887.
 LIPPMANN. — *Cours de Thermodynamique*, Paris, 1^{re} éd., 1889, 2^e éd., 1906.
 G. ROBIN. — *Thermodynamique générale*, Paris, 1901, (*Œuvres publiées par L. RAFFY*, tome II).
 H. POINCARÉ. — *Thermodynamique*, Paris, 1^{re} éd., 1892, 2^e édit., 1908; traduction allemande de W. JÄGER et E. GRUMMICH, Berlin, 1893.
 BLONDLOT. — *Introduction à l'étude de la Thermodynamique*, Paris, 1^{re} éd., 1888, 2^e éd., 1909.
 E. BROSSER et R. LELONG. — *Traité de machines à vapeur*, Paris, 1909.
 G. ZEUNER. — *Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie*, Freiburg, 1860, 2^e éd., Leipzig, 1866 et 1877; *Technische Thermodynamik*, 4^e éd. des *Grundzüge*, Leipzig, 1900; trad. franç. de ARNTHAL et ACH. CAZIN, Paris, 1869.
 R. CLAUSIUS. — *Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie*, Braunschweig, 1864-1867; *Die mechanische Wärmetheorie*, Braunschweig, 1876-1891, 2^e éd. des *Abhandlungen*; traduction française de FOLIE, Paris, 1869.
 RÜNTGEN. — *Die Grundlehren der mechanischen Wärmetheorie*, Leipzig, 1871.
 RÜHELMANN. — *Handbuch der mechanischen Wärmetheorie*, Braunschweig, 1876-1885.
 KREBS. — *Einleitung in die mechanische Wärmetheorie*, Leipzig, 1874.

- CARL NEUMANN. — *Mechanische Theorie der Wärme*, Leipzig, 1875.
- G. KIRCHHOFF. — *Vorlesungen über die Theorie des Wärme*, Leipzig, 1894.
- M. PLANCK. — *Das Prinzip der Erhaltung der Energie*, Leipzig, 1887; *Grundriss der allgemeinen Thermochemie*, Breslau, 1893; *Vorlesungen über Thermodynamik*, Leipzig, 1897.
- P.-G. TAIT. — *Sketch of Thermodynamics*, Edinburgh, 1870 et 1877; traduction française de l'abbé MOIGNO, Paris, 1879.
- J.-C. MAXWELL. — *Theorie of heat*, London, 1871, 1883; trad. franc. de G. MOURET, Paris, 1891.
- MAG CULLOCH. — *Mechanical Theory of heat*, New-York, 1876.
- R.-E. BAYNES. — *Lessons on Thermodynamics*, Oxford, 1878.
- E. BUCKINGHAM. — *Outlines of the Theory of Thermodynamics*, New-York, 1900.
- P. ALEXANDER. — *Treatise on Thermodynamics*, London, 1892.
- J. PARKER. — *Elementary Thermodynamics*, Cambridge, 1892; *Thermodynamics treated with Elementary Mathematics*, London, 1894.
- J. TYNDALL. — *Heat a Mode of Motion*, London, 1863; trad. franc. de l'abbé MOIGNO, Paris, 1874; trad. allem. de v. HELMHOLTZ et CL. WIEDEMANN, 4^e éd., Braunschweig, 1894.
- B. WEINSTEIN. — *Thermodynamik und Kinetik der Körper*, Braunschweig, 1901, 1903.
- W. VOIGT. — *Compendium der theoretischen Physik*, Tome I, Leipzig, 1895; *Thermodynamik*, Leipzig, Tome I, 1903; Tome II, 1904.
- HELMHOLTZ. — *Vorlesungen*, Tome VI, *Theorie der Wärme*, p. 169-338, Leipzig, 1903.
- H.-A. LORENTZ. — *Abhandl. über theoret. Physik*, 1, pp. 202-298, 1907.
- G.-H. BRYAN. — *Report on Thermodynamics*, Rep. Br. Ass. (Cardiff), London, 1891; *Encyklopädie d. math. Wissenschaften*, 5, pp. 71-160, 1903; *Thermodynamics*, Leipzig, 1907.
- SCHRÖTER et PRANDTL. — *Encykl. d. math. Wiss.*, 5, pp. 232-319, 1905.
- VAN DER WAALS-KOHNSTAMM. — *Lehrbuch d. Thermodynamik*, I, 1908.
- G. HELM. — *Die Lehre von der Energie, historisch-kritisch dargestellt*, Leipzig, 1887; *Grundzüge der mathematischen Chemie*, Leipzig, 1894; *Die Energetik*, Leipzig, 1898.
- P. DUBIEM. — *Le Potentiel thermodynamique*, Paris, 1886; *Introduction à la mécanique chimique*, Paris, 1893; *Traité élémentaire de mécanique chimique*, Paris, 1897-1899; *Commentaire aux principes de la Thermodynamique*, J. de math., (4), 8, 1892, p. 263; 9, 1893, p. 293; 10, 1894, p. 207; *Thermodynamique et Chimie*, Paris, 1^{re} éd., 1902; 2^e éd., 1910; trad. anglaise, New-York, 1903.
- J. PERRIN. — *Traité de chimie physique*, Tome I, les Principes, Paris, 1903.
- J.-W. GIBBS. — *Thermodynamische Studien*, trad. all. de W. OSTWALD, Leipzig, 1902; *Elementary Principles in statistical Mechanics*, New-York, 1902.
- L. MARCHIS. — *Thermodynamique*, Paris, 1904, 1905.

1. — Introduction.

- SADI CARNOT. — *Reflexions sur la puissance motrice du feu*, Paris, 1824; nouvelle édition, Paris, 1878, renfermant les notes trouvées après la mort de CARNOT.
- ROBERT MAYER. — *Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur*, Lieb. Ann., 42, p. 1, 1842; *Gesam. Abhandl.*, Stuttgart, 1892.
- JOULE. — *Proc. R. Soc.*, 4, p. 280, 1837-1843 (abstracts); 5, p. 517, 1843-1850; *Phil. Mag.*, (3), 25, p. 1, 1844; 26, p. 369, 1845; 27, p. 205, 1845; 28, p. 205, 1846; 31, p. 173, 1847; 35, p. 335, 1849; (4), 2, pp. 263, 347, 435, 1851. Mémoires traduits en allemand par J. SPRENGEL sous le titre *Das mechanische Wärmeäquivalent*, Braunschweig, 1872.

- HELMHOLTZ. — *Über die Erhaltung der Kraft*, Berlin, 1847. et Leipzig, 1862.
- CLAUSIUS. — *Pogg. Ann.*, **81**, p. 168, 1850; **83**, p. 118, 1851; **93**, p. 481, 1854; **100**, p. 353, 1857; **105**, p. 239, 1858, etc. Réunis dans les *Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie*, Braunschweig, 1864.
- W. THOMSON (LORD KELVIN). — *Edinb. Trans.*, **20**, pp. 261, 289, 1851; *Phil. Mag.*, (4), **4**, pp. 8, 105, 160, 304, 1852, etc.
- GIBBS. — *Trans. Connecticut Acad.*, **2**, pp. 309, 382, 1873; **3**, pp. 108, 343, 1875-1878; *Sill. J.*, **16**, p. 441, 1878; traduit en allemand par OSTWALD, sous le titre *Thermodynamische Studien*, Leipzig, 1892; traductions françaises : LE CHATELIER, *Équilibre des systèmes chimiques*, Paris, 1899; ROY, *Diagrammes et surfaces thermodynamiques*, Paris, 1903, *Scientia, phys.-math.*, n° 22.
- HELMHOLTZ. — *Berl. Ber.*, 1882, pp. 23, 825; 1883, p. 647; *Ges. Abhandl.*, **2**, pp. 958, 979; **3**, p. 92.

2. — Le premier principe.

- RUMFORD. — *An Inquiry concerning the Weight of Heat*, *Phil. Trans.*, 1799; *Complete Works*, **2**, p. 2.
- BACON. — *De interpretatione naturae*, Francofurti, 1665; voir FISCHER, *Geschichte der Physik*, **1**, p. 213.
- BOYLE. — Voir FISCHER, *Geschichte der Physik*, **2**, p. 159.
- NEWTON. — *Optice*, Lib. III, quaest. XVIII, p. 280, Lausanne et Genève, 1740; voir FISCHER, *loc. cit.*, **3**, p. 215.
- BLACK. — *Lectures on the Elements of Chemistry*, **1**, p. 33.
- LAVOISIER et LAPLACE. — *Mémoire sur la chaleur*, *Mém. de l'Acad.*, 1780.
- HUMPHRY DAVY. — *Contributions to physical and medical knowledge*, collected by BEDDOES, Bristol, 1799; *Complete Works*, **2**, p. 11; *Elements of chemical Philosophy*, p. 94; voir FISCHER, *loc. cit.*, **7**, p. 588.
- RUMFORD. — *Phil. Trans.*, 1789, p. 286.
- TH. YOUNG. — *Lectures on natural philosophy*, London, 1807.
- AMPÈRE. — *Ann. chim. et phys.*, **58**, p. 432, 1821.
- R. MAYER. — *Lieb. Ann.*, **42**, p. 1, 1842.
- MOHR. — *Lieb. Ann.*, **24**, p. 1, 1837; *Phil. Mag.*, (5), **2**, p. 110, 1876; *Allgemeine Theorie der Bewegung*, etc., Braunschweig, 1868, pp. 34 et 84.
- SÉGUIN. — *Étude sur l'influence des chemins de fer*, Paris, 1839; voir *Cosmos*, **26**, p. 296, 1864.
- COLDING. — *Vidensk. selsk. skrift. Kjobenhavn*, **2**, pp. 121, 167, 1851; *Phil. Mag.*, (4), **27**, p. 56, 1864.
- REDTENBACHER. — *Dynamidensystem*, Mannheim, 1857.

3. — L'équivalent mécanique de la chaleur.

- R. MAYER. — Voir § 1.
- ROWLAND. — *Proc. Amer. Acad.*, **15**, (New Series **7**), p. 75, 1879-1880.
- PEROT. — *C. R.*, **102**, p. 1369, 1886; *J. de phys.*, (2), **7**, p. 129, 1888; *Ann. de chim. et de phys.*, (6), **13**, p. 145, 1888.
- JOULE. — (Méthode du frottement). *Phil. Mag.*, (3), **31**, p. 173, 1847; *Phil. Trans.*, 1850, pp. 61, 87; *Proc. R. Soc.*, **27**, p. 38, 1878; *Phil. Trans.*, 1878, p. 365.
- ROWLAND. — (Méthode du frottement). Voir ci-dessus.
- DAY. — *Phil. Mag.*, (5), **44**, p. 169, 1897; **46**, p. 1, 1898.
- FAVRE. — *C. R.*, **46**, p. 337, 1858.

- MICULESCU. — *J. de phys.*, (3), **1**, p. 104, 1892; *C. R.*, **112**, p. 1308, 1891; *Phys. Rev.*, **1**, p. 624, 1892.
- PULJ. — *Pogg. Ann.*, **157**, pp. 437, 649, 1876.
- SAMULKA. — *W. A.*, **41**, p. 748, 1890.
- CHRISTIANSEN. — *W. A.*, **48**, p. 374, 1893.
- SLOTTE. — *Phys. u. chem. Unterr.*, **15**, p. 12, 1900.
- HESPE. — *Phys. u. chem. Unterr.*, **17**, p. 334, 1901.
- SMIRNOW. — *J. de la Soc. russe phys.-chim.*, **39**, p. 129, 1907.
- KANN. — *Phys. Zeitschr.*, **9**, p. 263, 1908.
- GRIMSEHL. — *Phys. Zeitschr.*, **4**, p. 568, 1904.
- HIRN. — *Recherches sur l'équivalent mécanique de la chaleur*, 1858, p. 20.
- RUBENS. — *Phys. Zeitschr.*, **7**, p. 272, 1906; *Verh. d. d. phys. Ges.*, **8**, p. 77, 1906.
- GRAETZ. — *Handbuch der Physik v. Winkelmann*, 2^e éd., **3**, p. 560, 1906.
- CRÉMEUX et RISPAIL. — *C. R.*, **147**, p. 793, 1908.
- BARNES. — *Proc. R. Soc.*, **82**, p. 390, 1909.
- KOTOURNITZKI. — *Journal de la Soc. russe phys.-chim.*, **37**, p. 11, 1905.
- JOULE. — (Compression des gaz). *Phil. Mag.*, (3), **26**, p. 369, 1845.
- JOULE. — (Méthode des tubes capillaires). *Phil. Mag.*, (3), **23**, p. 38, 1843.
- JOULE. — (Méthode de l'induction électrodynamique). *Phil. Mag.*, (3), **23**, pp. 263, 343, 435, 1843.
- VIOLLE. — *Ann. de chim. et phys.*, (4), **22**, p. 64, 1870.
- D'ARSONVAL. — *Lumière électrique*, mars 1891.
- L. WEBER. — *Verh. der Ges. Deutscher Naturforscher und Ärzte in Lübeck*, **2**, p. 38, 1895.
- BAILLE et FERY. — *C. R.*, **126**, p. 1494, 1898.
- QUINTUS ICIUS. — *Pogg. Ann.*, **101**, p. 69, 1857.
- JOULE. — (Méthode de l'échauffement par un courant). *Rep. Comm. Elect. Unit.*, London, 1873, p. 175.
- H.-F. WEBER. — *Phil. Mag.*, (5), **30**, 1878; *Vierteljahrsschr. naturf. Ges. Zürich*, **22**, p. 292, 1877.
- DIETRICH. — *W. A.*, **33**, p. 409, 1888; *Annal. de phys.*, (4), **16**, p. 611, 1905.
- JAHN. — *W. A.*, **25**, p. 62, 1885; **37**, p. 408, 1889.
- GRIFFITHS. — *Phil. Trans.*, **184**, A, p. 361, 1893; *Proc. R. Soc.*, **53**, p. 6, 1893; **55**, p. 23, 1894.
- SCHUSTER et GANNON. *Phil. Trans.*, **186**, A, p. 415, 1895; *Proc. R. Soc.*, **57**, p. 25, 1895.
- FAVRE et SILBERMANN. — *Ann. de chim. et phys.*, (3), **37**, 1851.
- EDLUND. — *Pogg. Ann.*, **114**, p. 13, 1861; **126**, pp. 539, 572, 1865; *Ann. chim. et phys.*, (4), **8**, p. 257, 1866.
- BARTOLI. — *Mem. Ac. Lincei*, (3), **8**, p. 67, 1880; *Nuovo Cim.*, (3), **8**, p. 5, 1880.
- HAGA. — *W. A.*, **15**, p. 1, 1882.
- WEBSTER. — *Proc. Amer. Acad. (New Series)*, **12**, p. 490, 1884-1885; *Phil. Mag.*, (5), **20**, p. 217, 1885.

5. — Grands déterminant l'état d'une substance.

- E. CLAPEYRON. — *Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur*, *J. de l'Ecole polytechn.*, **18**, p. 170, 1834; *Pogg. Ann.*, **59**, p. 446, 1843; traduction allemande de R. MEWES, Berlin, 1893; trad. angl. de R. TAYLOR, *Sc. Mem.*, **1**, part. III, London, 1837.

6. — Réversibilité et irréversibilité.

- KIRCHHOFF. — *Pogg. Ann.*, **103**, p. 179, 1858.
 W. THOMSON (LORD KELVIN). — *Phil. Mag.*, (4), **9**, pp. 36, 523, 1855.
 CLAUSIUS. — *Abhandlungen* (voir § 1), **1**, p. 281.
 P. DUHEM. — Voir § 1.

11. — Le principe de Le Chatelier-Braun.

- VAN T'HOFF. — *Dynamique chimique*, p. 161.
 LE CHATELIER. — *C. R.*, **99**, p. 786, 1884; *Bulletin de la Société chimique*, avril 1891;
Leçons sur le carbone, la combustion et les lois chimiques, Paris, 1908, p. 350.
 GOUY. — *Sur l'énergie utilisable*, *C. R.*, **108**, pp. 341, 507, 1889; *Journ. de phys.*,
 (2), **8**, 1889, p. 501.
 LE CHATELIER et MOURET. — *Les équilibres chimiques*, *Rev. gén. des Sc.*, **2**, mars-avril
 1891, pp. 97, 138.
 GIBBS. — *Équilibre des systèmes chimiques*, traduction LE CHATELIER, p. 91.
 BRAUN. — *Phys. Chem.*, **1**, p. 259, 1887; *W. A.*, **33**, p. 337, 1888.
 G. ROBIN. — *Thermodynamique générale*, p. 131.
 C. RAYFAU. — *C. R.*, **148**, pp. 767, 1093, 1909; *Bull. de la Soc. franç. de Phys.*,
 19 mars 1909; *Bull. de l'Union des Physiciens*, mai 1909; *Journ. de phys.*, (4), **8**,
 p. 572, 1909.
 EHRENFEST. — *Journ. de la Soc. russe phys.-chim.*, **41**, p. 347, 1909.

13, 14. — Le second principe.

- CARNOT. — Voir § 1.
 CLAPEYRON. — Voir § 5.
 CLAUSIUS, W. THOMSON. — Voir § 1.
 HIRN. — *Cosmos*, **22**, pp. 283, 413, 734, 1863; *Théorie mécanique de la chaleur*,
 1^{re} éd., p. 507.
 DECHER. — *Dinglers polytechn. Journ.*, **148**, pp. 1, 81, 161, 241, 1858.
 RANKINE. — *Phil. Mag.*, (4), **4**, p. 358, 1852.
 HOLTZMANN. — *Pogg. Ann.*, **82**, p. 445, **83**, p. 118, 1851.
 EDDY. — *Sc. Proc. of the Ohio Mech. Inst.*, 1882, p. 105; *Zeits.*, **7**, p. 251, 1883;
W. A., **22**, p. 31, 1884.
 BARTOLI. — *N. Cim.*, (3), **15**, p. 193, 1894.
 TOLVER PRESTON. — *Phil. Mag.*, (5), **6**, p. 400, 1878.
 BURTON. — *Phil. Mag.*, (5), **28**, p. 185, 1889.
 WAND. — *Carls Repert.*, **4**, pp. 281, 369, 1868.
 VALENTINER. — *Annal. d. phys.*, (4), **15**, p. 829, 1904.
 AMAGAT. — *C. R.*, **146**, p. 555, 1908; *Journ. de phys.*, (4), **7**, p. 669, 1908.
 CARVALLO. — *J. de phys.*, 1899, p. 161.
 PLANCK. — *Über den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie*, München, 1879,
 p. 52.
 PFAUNDLER. — *Wien. Ber.*, 1888. (Discours prononcé le 30 mai).
 BOLTZMANN. — *Wien. Ber.*, 1888. (Discours prononcé le 29 mai); *W. A.*, **57**, pp. 39,
 45, 1896.
 WALD. — *Die Energie und ihre Entwertung*, Leipzig, 1889.
 OSTWALD. — *Die Energie und ihre Wandlungen*, Leipzig, 1888.
 GIBBS. — *Elementary Principles in statistical Mechanics*, New-York and London, 1902.

- SCHILLER. — *J. de la Soc. russe phys.-chim.*, **30**, p. 31, 1898; *Beibl.*, **22**, p. 758, 1898.
- OSTWALD. — *Lehrb. d. allgem. Chemie*, **2**, p. 37, 1892; *Ber. d. sächs. Ges. d. Wiss.*, **45**, p. 600, 1893.
- G. NEUMANN. — *Ber. d. sächs. Ges. d. Wiss.*, **44**, p. 184, 1892.
- FORSTER. — *Zeitschr. f. Math. u. Physik*, **49**, p. 48, 1903.
- JANUSCHKE. — *Erhaltung der Energie*, pp. 12 et 105, Leipzig, 1897.
- DRESSEL. — *Lehrbuch der Physik*, p. 253, Freiburg i. Br., 1900.
- GYÓZÓ. — *D. A.*, **10**, p. 419, 1903; **13**, p. 840, 1904.
- HELM. — *Die Lehre von der Energie*, p. 62, 1879; *Die Energetik*, pp. 253-321, 1898; *Verh. d. deutsch. Naturf. u. Ärzte*, 1895, II, p. 29 (Lubeck); *W. A.*, **55**, I-XVIII, 1895.
- OSTWALD. — *Lehrb. d. allgem. Chemie*, **2**, I, p. 44, 1892; *Ber. d. sächs. Ges. d. Wiss.*, 1891, 1892, 1894; *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **9** et **10**; *Vorlesung über Naturphilosophie*, p. 256, 1902.
- PLANCK. — *W. A.*, **57**, p. 72, 1896.
- ALTBACH. — *Die Weltherrin und ihr Schatten*, p. 33, 1902; traduct. franç. de ROBERT-TISSOT avec préface de CH.-ED. GUILLAUME, Paris, 1905.
- HELMHOLTZ. — *Vorlesungen über theoretische Physik*, **6**, (Theorie der Wärme), p. 259, 1903.
- MACH. — *Die Principien der Wärmelehre*, Leipzig, 1896.
- BRYAN. — *Boltzmann-Jubiläum*, p. 123, 1904.
- WESENDONCK. — *Phys. Zeitschr.*, **4**, p. 589, 1903.
- PERRIN. — *Traité de Chimie physique, Les Principes*, Paris, 1903.
- BRUNHES. — *La dégradation de l'énergie*, Paris, 1908.
- WROŃSKI. — *Das Intensitätsgesetz*, Frankfurt a. O., 1888.
- MEYERHOFFER. — *Zeitschr. für phys. Chem.*, **7**, p. 544, (1891).
- POPPER. — *Elektrische Kraftübertragung*, Wien, 1884.
- W. WIEN. — *Wied. Ann.*, **52**, p. 143, 1894; *Annalen der Phys.*, (4), **3**, p. 530, 1900.
- BRILLOUIN. — *L'Eclairage électr.*, **15**, p. 265, 1898.
- PLANCK. — *Verh. d. d. phys. Ges.*, **2**, p. 206, 1900.
- CORBINO. — *Phys. Zeitschr.*, **9**, pp. 344, 669, 1908.
- LANE. — *Phys. Zeitschr.*, **9**, p. 617, 1908.
- EINSTEIN. — *Ann. de phys.*, (4), **17**, p. 549, 1905; **19**, p. 371, 1906.
- SMOLUCHOWSKI. — *Ann. d. phys.*, (4), **21**, p. 756, 1906; **25**, p. 205, 1908; *Bull. Cracov.*, 1907, p. 1075.
- LANGVIN. — *C. R.*, **146**, p. 530, 1908.
- SVEDBERG. — *Ztschr. f. phys. Chem.*, **59**, p. 451, 1907; **67**, p. 105, 1909; *Ztschr. f. Elektrochemie*, **12**, pp. 853, 909, 1906; *Studien zur Lehre von den kolloiden Lösungen*, *Nova acta R. Soc. Sc. Upsalensis*, (4), **2**, n° 1, Upsala, 1907; *Arkiv. för kemi, Mineral. och Geolog.*, **2**, n° 29, 34.
- SEDDIG. — *Marburger Ber.*, 1907, p. 182; *Habilitationsschrift*, Frankfurt A/M, 1909; *Phys. Zeitschr.*, **9**, p. 465, 1908.
- EHRENFEST. — *Wien. Ber.*, **116**, p. 1139, 1907.
- MOLISCH. — *Verh. d. d. phys. Ges.*, **9**, p. 582, 1907.
- JAHN. — *Jahrb. d. Radioaktiv.*, **6**, p. 229, 1909.
- FREDAY. — *C. R.*, **142**, p. 513, 1906; *Journ. de phys.*, 1906, p. 562.
- HENRI. — *C. R.*, **146**, p. 1024, 1908; **147**, p. 62, 1908.
- DUCLAUX. — *C. R.*, **147**, p. 131, 1908.

- DABROWSKI. — *C. R.*, **149**, p. 477, 1909.
 CHAUDESAIGNES. — *C. R.*, **147**, p. 1044, 1908.
 PERRIN. — *C. R.*, **146**, p. 967, 1908; **147**, pp. 475, 530, 1908; *Journ. de phys.*, 1909, p. 609; *Ann. de chim. et phys.*, (8), **18**, pp. 5-114, 1909.
 GOUY. — *Journ. de phys.*, (3), **7**, p. 561, 1888.
 OSTWALD. — *Phys. Chem.*, **57**, p. 383, 1906.
 ZIGMONDY. — *Zur Erkenntnis der Kolloide*, Iéna, 1905.
 DE BROGLIE. — *Le Radium*, 6 juillet 1909.
 ED. v. HARTMANN. — *Die Weltanschauung der modernen Physik*, Leipzig, 1902.
 W. STERN. — *Zeitschr. für Philosophie u. philosoph. Kritik*, **121** et **122**, 1903.
 PLANCK. — *W. A.*, **46**, p. 162, 1892; *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **8**, p. 647, 1891.
 C. NEUMANN. — *Ber. Sachs. Ak.*, 1891, p. 75.
 PARKER. — *Phil. Mag.*, (5), **25**, p. 512, 1888.
 LE CHATELIER. — *Bull. Soc. Chim.*, **46**, p. 737, 1881.
 WALD. — *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **1**, p. 408, 1887.

15. — L'échelle absolue de W. Thomson.

- W. THOMSON (LORD KELVIN). — *Edinb. Trans.*, **16**, pp. 5, 541, 1849; *Ann. de chim. et phys.*, (3), **35**, p. 376, 1852.
 G. LIPPMANN. — *Journ. de Phys.*, (2), **3**, 1884.

17, 18. — Energie interne et Entropie.

- KIRCHHOFF. — *Ges. Abhandl.*, p. 454; *Pogg. Ann.*, **103**, p. 177, 1858.
 WIEDEBURG. — *W. A.*, **61**, p. 705; **62**, p. 652; **63**, p. 154, 1897; **64**, p. 519, 1898; **69**, p. 66, 1899; *D. A.*, **1**, p. 758, 1900; **5**, p. 513, 1901; *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **29**, p. 28, 1898.
 DUHEM. — *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **22**, p. 545; **23**, p. 193; **28**, p. 577; **33**, p. 641; **34**, p. 312; **35**, p. 680; **37**, p. 91.
 NATANSON. — *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **21**, p. 193, 1896.
 G. MOURET. — *Sadi-Carnot et la science de l'Energie*, Paris, 1892; *Démonstration du principe de l'équivalence*, Niort, 1894; *L'entropie, sa mesure et ses variations*, Paris, 1896.
 PONSOT. — *Journ. de phys.*, (4), **6**, p. 505, 1907.
 AMAGAT. — *C. R.*, **142**, p. 31, 1906; **148**, pp. 1135, 1359, 1909; *Journ. de phys.*, (3), **3**, p. 307, 1894; **8**, p. 353, 1899; (4), **5**, p. 449, 1906; **8**, p. 617, 1909.
 LEDUC. — *C. R.*, **148**, p. 1391, 1909.

19, 20. — Potentiel thermodynamique. Conditions d'équilibre et de stabilité.

- MASSIEU. — *C. R.*, **69**, pp. 858, 1057, 1869; *Exposé des principes fondamentaux de la théorie mécanique de la chaleur*, lithogr., 1873; *Sur les fonctions caractéristiques des divers fluides et sur la théorie des vapeurs*, Paris, 1873; *J. de phys.*, (1), **6**, p. 216, 1877; *Notice sur sa vie et ses travaux*, par E. NIVORT, Paris, 1897.
 HELMHOLTZ. — *Ges. Abhandl.*, **2**, p. 968, 1883; *Berl. Ber.*, 1882, p. 23, 825; *Ostwalds Klassiker*, n° 124.
 P. DUHEM. — *Le potentiel thermodynamique et ses applications à la mécanique chimique et à l'étude des phénomènes électriques*, Paris, 1886; *Commentaire aux principes de la Thermodynamique*, Paris, 1892-1894; *Théorie thermodynamique de la viscosité, du frottement et des faux équilibres chimiques*, 1896; *Stabilité et viscosité*, Bordeaux, 1903.

- GIBBS. — *Graphical methods in the thermodynamics of fluids*, *Trans. Conn. Acad.*, **2**, 1873, pp. 309-342; *A method of geometrical representation of the thermodynamic properties of substances by means of surfaces*, *Trans. Conn. Acad.*, **2**, 1873, pp. 382-404; *On the equilibrium of heterogeneous substances*, *Trans. Conn. Acad.*, **3**, 1876-1878; *Elementary Principles in Statistical Mechanics* (Yale Bicentennial Publications, New-York, 1902).
- PLANCK. — *Dissertation*, München, 1879; *W. A.*, **19**, p. 358, 1883; **30**, p. 562, 1887; **31**, p. 189, 1887; **32**, p. 462, 1887; **46**, p. 162, 1892; *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **8**, p. 647, 1891; *Thermodynamik*, Leipzig, 1897.
- OUOMOW. — *J. de la Soc. russe phys.-chim.*, **21**, p. 103, 1889; *Bull. de la Soc. Imp. des Natural. de Moscou*, 1894, n° 1 et 2.
- PILTSCHIKOFF. — *Contribution aux applications du potentiel thermodynamique*, Odessa, 1896.
- NATANSON. — *W. A.*, **42**, p. 178, 1891; *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **10**, p. 733, 1892.
- GALITZINE. — *C. R. de l'Acad. Imp. des Sc.*, 1894, n° 4, p. 387.
- J. VAN LAAR. — *Sechs Vorträge über das thermodynamische Potential*, Braunschweig, 1906.

21. — Interprétation mécanique du second principe.

- BOLTZMANN. — *Wien. Ber.*, **53**, p. 195, 1866; **63**, p. 712, 1871; **76**, p. 373, 1877; **78**, p. 7, 1878; *Pogg. Ann.*, **145**, p. 211, 1872; *J. f. Mathem.*, **98**, p. 85, 1885; *Vorles. über Maxwell's Theorie*, **1**, Leipzig, 1891, pp. 8-23.
- CLAUSIUS. — *Pogg. Ann.*, **141**, p. 124, 1870; **142**, p. 433, 1871; **144**, p. 265, 1871; **146**, p. 585, 1872.
- SZILY. — *Pogg. Ann.*, **145**, p. 295, 1872; **149**, p. 74, 1873; *Ergbd.*, **7**, p. 74, 1876; **160**, p. 435, 1877.
- LOSCHMIDT. — *Wien. Ber.*, **59**, II, p. 395, 1869.
- W. MICHELSON. — *Déduction simple du second principe de la Thermodynamique des principes de la Mécanique analytique* (en russe), Moscou, 1886; *Recueil mathématique de Moscou*, (en russe), **13**.
- RECKNAGEL. — *Pogg. Ann. Ergbd.*, **6**, p. 275, 1874.
- OPPENHEIM. — *W. A.*, **15**, p. 495, 1882.
- J.-J. MÜLLER. — *Pogg. Ann.*, **152**, p. 105, 1874.
- LEDIEU. — *C. R.*, **78**, pp. 221, 309, 1874.
- EINSTEIN. — *D. A.*, **9**, p. 417, 1902; **11**, p. 170, 1903.
- BRYAN et LARMOR. — *Brit. Assoc. Rep.*, Part. I, 1891, p. 85; Part. II, 1894, p. 64.
- G.-H. BRYAN. — *Haarlem Arch., néerl.*, (2), **5** (Livre jubilaire, dédié à H.-A. LORENTZ), Haag, 1900, p. 279.
- L. BOLTZMANN et G.-H. BRYAN. — *Wien. Ber.*, 1894, p. 1125.
- H. POINCARÉ. — *C. R.*, **108**, p. 550, 1889; *Thermodynamique*, voir § 1.
- W.-J.-M. RANKINE. — *Phil. Mag.*, (4), **10**, pp. 354, 411, 1855; p. 241, 1875; *Papers*, London, 1881, p. 16.
- HELMHOLTZ. — *Berl. Ber.*, 1884, pp. 159, 318, 758; *Crelles Journ.*, **97**, pp. 111, 317, 1884; *Ges. Abhandl.*, III, pp. 119, 205.
- V. OETTINGEN. — *Mém. de l'Acad. des Sc. de St-Petersbourg*, (7), **32**, n° 17, 1885.
- GIBBS. — *Elementary Principles in Statistical Mechanics*, New-York, 1902.

CHAPITRE IX

APPLICATION DE LA THERMODYNAMIQUE
AUX PHÉNOMÈNES ANTÉRIEUREMENT ÉTUDIÉS

1. Gaz parfaits. — Les formules établies dans le Chapitre VIII peuvent être appliquées à de nombreuses questions, considérées dans le Tome I et dans les Chapitres précédents du volume actuel. Nous allons maintenant nous occuper de ces applications, en laissant toutefois de côté, pour le moment, les phénomènes observés dans les dissolutions ; nous parlerons de ces derniers dans le Chapitre XIV.

Considérons d'abord les gaz parfaits. Nous écrirons de nouveau, au préalable, quelques-unes des formules du Chapitre VIII ; nous avons trouvé (58, e), page 510,

$$(1, a) \quad \frac{\partial c_v}{\partial v} = AT \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} ;$$

(59, e), page 511,

$$(1, b) \quad \frac{\partial c_p}{\partial p} = -AT \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} ;$$

(61, d), page 512,

$$(1, c) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_t = AT \frac{\partial p}{\partial t} - Ap,$$

$$(1, d) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial t} \right)_v = c_v ;$$

(61, e), page 512,

$$(1, e) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_t = -AT \frac{\partial v}{\partial t} - Ap \frac{\partial v}{\partial p},$$

$$(1, f) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial t} \right)_p = c_v - Ap \frac{\partial v}{\partial t}.$$

Nous envisagerons, dans ce qui suit, les *trois lois* définissant les gaz parfaits ; nous les considérerons d'abord *séparément*, pour nous occuper ensuite de la question importante de la relation qui existe entre elles.

1. LOI DE BOYLE-MARIOTTE. — D'après cette loi, on a, pour une quantité déterminée d'un gaz donné, $p v = \text{const.}$, quand $t = \text{const.}$ Cette équation donne

$$(2, a) \quad \frac{\partial p}{\partial v} = - \frac{p}{v}.$$

2. LOI DE GAY-LUSSAC. — D'après cette loi, tous les gaz possèdent le même coefficient de dilatation thermique $\alpha = \frac{1}{273}$, indépendant de l'état du gaz ; on a donc $v = v_0(1 + \alpha t)$, où $\alpha = \frac{1}{273}$. Cette formule donne

$$(2, b) \quad \frac{\partial v}{\partial t} = \alpha v_0 = \frac{\alpha v}{1 + \alpha t} = \frac{v}{\frac{1}{\alpha} + t} = \frac{v}{T},$$

où $T = t + \frac{1}{\alpha}$ désigne la température absolue. Nous avons en outre $\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = 0$; on a donc, d'après (1, b),

$$(2, c) \quad \frac{\partial c_p}{\partial p} = 0.$$

La capacité calorifique c_p est indépendante de la pression p . C'est ce qu'on appelle la loi de REGNAULT. Inversement, (2, c) donne $\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = 0$, d'où $v = aT + b$. Si on admet que $v = 0$ pour $T = 0$, on obtient (2, b).

3. LOI DE JOULE. — L'énergie U d'un gaz parfait est uniquement fonction de la température ; autrement dit

$$(3) \quad U = f(t).$$

Nous ferons connaître plus loin les expériences, qui confirment cette loi, du moins entre les limites où les deux premières lois sont exactes ; nous indiquerons ici les conséquences, qui découlent de la formule (3). Cette formule montre que l'énergie reste constante, quand le volume ou la pression varient à température constante. Cela signifie que la chaleur affluente est exclusivement dépensée dans l'échauffement et dans le travail extérieur. La loi de JOULE exprime par suite que, dans les gaz parfaits, le travail intérieur est nul. Revenons aux formules précédentes ; de (3) résulte que

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_t = \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_t = 0, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial t} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial t} \right)_p = \frac{\partial U}{\partial t} = f'(t).$$

Les formules (1, c, d, f) donnent, si on écrit $\varphi_1(t)$ au lieu de $f'(t)$,

$$(3, a) \quad T \frac{\partial p}{\partial t} = p,$$

$$(3, b) \quad c_v = \varphi_1(t),$$

$$(3, c) \quad c_p - c_v = A p \frac{\partial v}{\partial t}.$$

La formule (3, b) montre que la capacité calorifique c_v est uniquement une fonction de la température. D'après (3, a),

$$\frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{1}{T}$$

l'où $p = CT$, C ne dépendant que du volume ; nous obtenons donc

$$(3, d) \quad p = T\psi(v).$$

Il résulte de la loi de JOULE que, sous volume constant, la pression du gaz croît proportionnellement à la température absolue, c'est-à-dire que

$$(3, e) \quad p = p_0(1 + \alpha t).$$

Nous avons supposé que $U = f(t)$, et nous avons établi que $c_v = \varphi_1(t)$ et $p = p_0(1 + \alpha t)$; il est facile de démontrer que les trois lois exprimées par ces formules sont identiques, chacune des trois formules conduisant aux deux autres. En effet, supposons qu'on se donne $c_v = \varphi_1(t)$; alors, d'après (1, a), on a $\frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = 0$, c'est-à-dire $p = aT + b$. Mais, en prenant $p = 0$ pour $T = 0$, on obtient $b = 0$, et par suite $p = aT$ ou $p = p_0(1 + \alpha t)$. Nous avons en outre $\frac{\partial p}{\partial t} = a$; par suite (1, c) donne $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t = 0$. Enfin, d'après la formule (1, e), qu'on peut, conformément à l'identité (27), page 442, écrire sous la forme

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_t = \frac{\partial v}{\partial p} \left(AT \frac{\partial p}{\partial t} - Ap \right) = \frac{\partial v}{\partial p} \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_t,$$

on a $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_t = 0$. L'énergie est exclusivement une fonction de la température.

Si on suppose donnée l'égalité $p = p_0(1 + \alpha t)$ ou $p = aT$, on a, d'après ces mêmes formules (1, a), (1, c) et (1, e), $c_v = \varphi_1(t)$ et $U = f(t)$.

Après avoir considéré les lois de BOYLE-MARIOTTE, de GAY-LUSSAC et de JOULE, nous allons démontrer que chacune de ces trois lois est une conséquence nécessaire des deux autres. A cet effet, donnons aux formules (2, a), (2, b) et (3, a) la forme

$$\frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{p}{v}, \quad \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{v}{T}, \quad \frac{\partial t}{\partial p} = \frac{T}{p}.$$

Multiplions ces trois équations membre à membre ; nous obtenons

$$\frac{\partial p}{\partial v} \cdot \frac{\partial v}{\partial t} \cdot \frac{\partial t}{\partial p} = -1,$$

c'est-à-dire l'identité (27), page 442. Il en résulte que si une substance quelconque suit deux de ces trois lois, elle suit aussi la troisième. Cette démonstration est due à BAKKER.

Il est intéressant cependant de voir de plus près à quelles autres conséquences conduit l'hypothèse que deux quelconques des trois lois sont exactes.

A. LOIS DE BOYLE-MARIOTTE ET DE GAY-LUSSAC. — Ces deux lois donnent

$$(4, a) \quad pv = RT.$$

Il en résulte que

$$(4, b) \quad \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{R}{v} = \frac{p}{T}, \quad \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{R}{p} = \frac{v}{T}, \quad \frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{p}{v}.$$

D'après les formules (1, c) et (1, e), on a $U = f(t)$; ensuite (1, c) donne $c_v = \varphi_1(t)$. On déduit de (1, d) et (1, f) $c_p - Ap \frac{\partial v}{\partial p} = c_v$, c'est-à-dire

$$(4, c) \quad c_p - c_v = AR.$$

Cette formule nous est déjà connue (Tome I). Mais nous avons vu que $c_v = \varphi_1(t)$; nous obtenons donc en outre

$$(4, d) \quad c_p = \varphi_2(t).$$

B. LOIS DE BOYLE-MARIOTTE ET DE JOULE. — La première loi donne $pv = f_1(T)$, la seconde $p = T\psi(v)$; il en résulte

$$vT\psi(v) = f_1(T).$$

Cela n'est possible que si $v\psi(v) = \frac{1}{T}f_1(T) = R$, R étant un nombre constant.

Les deux formules donnent alors $pv = RT$, c'est-à-dire la loi de GAY-LUSSAC, et ensuite aussi (4, d).

C. LOIS DE GAY-LUSSAC ET DE JOULE. — La première loi donne $v = T\omega(p)$, la seconde $p = T\psi(v)$, d'où, en divisant membre à membre, $p\omega(p) = v\psi(v)$; on a donc $p\omega(p) = v\psi(v) = R$, R étant une constante, d'où de nouveau $pv = RT$, c'est-à-dire la loi de MARIOTTE, et en outre aussi (4, d).

Il est très important de remarquer que *le lien qui unit les trois lois ne se manifeste qu'à l'aide du second principe.*

On peut démontrer que les trois lois s'obtiennent comme des conséquences de l'hypothèse que les capacités calorifiques c_v et c_p sont des fonctions de la température seulement. Nous laissons au lecteur le soin d'établir ce résultat à l'aide des formules (1, a) et (1, b).

Posons $U = f(t)$; nous avons

$$(5) \quad \frac{dU}{dt} = c_v, \quad dU = c_v dt.$$

On admet ordinairement que, dans les gaz parfaits, les capacités calorifiques c_v et c_p sont indépendantes de t , c'est-à-dire sont des grandeurs constantes. On a alors $U = c_v T + b$, et, en prenant $U = 0$ pour $T = 0$,

$$(6) \quad U = c_v T.$$

Nous nous sommes servi de cette formule, dans l'étude de l'énergie intérieure d'un gaz (Tome I). Les formules (62, a) et (62, b), page 514, ne donnent

naturellement rien de nouveau ; elles conduisent également, à l'aide de (4, c), à l'expression

$$U = U_0 + \int_{t_0}^t c_v dt,$$

qui découle de la formule (5).

Lorsqu'une substance n'obéit qu'à une seule des trois lois, elle ne suit pas forcément les autres. Mais, la proposition exprimée par (3, e) est intéressante : quand une substance obéit à la loi de JOULE, elle ne suit pas nécessairement la loi des volumes de GAY-LUSSAC, mais elle suit la loi qui, pour la tension, correspond à la loi de GAY-LUSSAC.

Les recherches expérimentales relatives aux lois de BOYLE-MARIOTTE et de GAY-LUSSAC ont été exposées dans le Tome I et dans le présent volume, pages 151 à 165. Occupons-nous des expériences, dont on a déduit que l'énergie des gaz ne dépend que de la température, ou que dans leur dilatation le travail intérieur est nul, en sorte que la température des gaz ne varie pas dans leur dilatation, ou enfin qu'ils se dilatent sans produire de travail. Les premières expériences faites sur ce point sont dues à JOULE. A la page 427, a été représenté l'appareil, dont JOULE s'est servi pour la détermination de l'équivalent mécanique E de la chaleur. De l'air était comprimé, à l'aide d'une pompe, dans un vase C placé dans un calorimètre, et on comparait le travail, dépensé pour la compression du gaz, à l'échauffement du calorimètre. JOULE

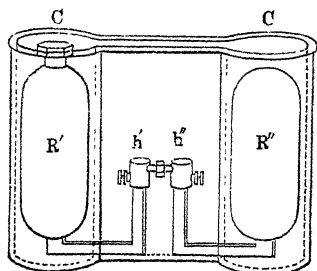


Fig. 154

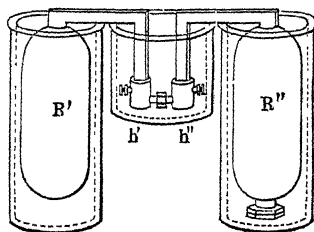


Fig. 155

a fait en outre les expériences suivantes. Deux vases métalliques R' et R'' (fig. 154), reliés par des tubes munis de deux robinets, se trouvent dans un calorimètre commun. Dans l'un des vases, on comprime l'air jusqu'à la pression de 22 atmosphères ; dans l'autre, on le raréfie, au contraire, le plus possible. Quand les robinets sont ouverts, l'air se détend sans produire de travail ; on constate que la température du calorimètre ne varie pas sensiblement, d'où JOULE a conclu que le travail intérieur de dilatation d'un gaz est nul. Dans une autre expérience, Joule plaçait les vases R' et R'' dans deux calorimètres séparés (fig. 155). Il a constaté que dans l'un des calorimètres se produisait une perte de chaleur, égale à l'accroissement de chaleur qui avait lieu dans l'autre calorimètre. Dans le premier vase, le gaz, en se dilatant, fournit un travail, dont le résultat apparaît dans la force vive que possède le gaz dans le tube de communication.

pression du gaz déjà écoulé ; la force vive du gaz, qui arrive, disparaît, en se transformant en chaleur. Ces expériences de JOULE ont été reprises par REGNAULT.

HIRM a effectué des expériences avec l'appareil représenté dans la figure 156. Un tube est divisé en deux parties A et B par une cloison, qui peut être facilement brisée par la boule *k*. La pression est d'abord de 1 atmosphère dans A et B, de sorte que, si le robinet *h* est ouvert, le manomètre reste dans sa

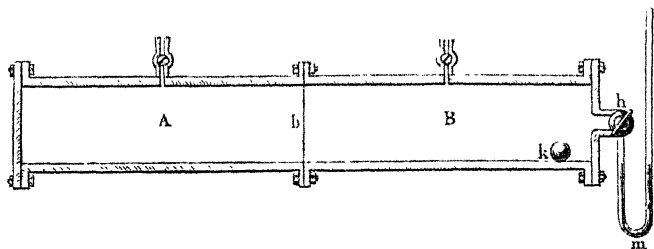


Fig. 156

situation normale représentée sur la figure. Ayant fermé le robinet *h*, HIRM faisait passer de l'air de A en B, par exemple, de manière que la pression en A devenait égale à $\frac{1}{2}$ atmosphère, en B à une atmosphère et demie. La cloison *b* était ensuite brisée et aussitôt le robinet *h* ouvert. Le manomètre restait au repos ; la variation du volume de l'air n'était donc pas accompagnée d'une variation sensible de température.

Supposons exactes les trois lois considérées plus haut ; nous avons, pour les gaz parfaits, les équations fondamentales $pv = RT$ et $dU = c_v dt$. Introduisons la seconde expression dans la formule $dQ = dU + A p dv$, il vient

$$(7) \quad dQ = c_v dt + A p dv.$$

Comparons cette formule avec $dQ = c_v dt + a dv$, voir (40, b), p. 467, nous obtenons, pour les gaz parfaits,

$$(7, a) \quad a = A p.$$

La formule générale (58, c) donne le même résultat, si on introduit $\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{p}{T}$, voir (4, b). En outre, en faisant $a = A p$ et $\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{R}{p}$, dans la formule générale $c_p - c_v = a \frac{\partial v}{\partial t}$, voir (41, b), p. 468, il vient

$$(7, b) \quad c_p - c_v = AR.$$

Nous obtenons la même formule, en employant dans (7), à la place de *v* et *t*, les nouvelles variables *p* et *t*. On a alors

$$dv = \frac{\partial v}{\partial p} dp + \frac{\partial v}{\partial t} dt = -\frac{v}{p} dp + \frac{R}{p} dt.$$

Portons cette expression de dv dans (7), nous avons

$$(7, c) \quad dQ = (c_v + AR) dt - Avdp.$$

Mais, pour $p = \text{const.}$, c'est-à-dire $dp = 0$, nous avons $dQ = c_p dt$ et par suite $c_v + AR = c_p$, d'où on déduit (7, b). La formule (7, c) donne

$$(7, d) \quad dQ = c_p dt - Avdp.$$

Pour employer, dans (7), v et p à la place de v et t , il faut substituer

$$dt = \frac{\partial t}{\partial v} dv + \frac{\partial t}{\partial p} dp = \frac{p}{R} dv + \frac{v}{R} dp.$$

A l'aide de la formule (7, b), on obtient encore

$$(8, a) \quad dQ = \frac{c_v}{R} v dp + \frac{c_p}{R} p dv.$$

Il est très commode d'écrire les formules (7) et (7, d), de façon qu'elles ne renferment que deux grandeurs variables. L'égalité $pv = RT$ donne

$$(8, b) \quad dQ = c_v dt + ART \frac{dv}{v},$$

$$(8, c) \quad dQ = c_p dt - ART \frac{dp}{p}.$$

Si on remplace, dans les trois dernières formules, R par sa valeur tirée de (7, b), il vient

$$(9, a) \quad dQ = \frac{\Lambda c_p}{c_p - c_v} p dv + \frac{\Lambda c_v}{c_p - c_v} v dp,$$

$$(9, b) \quad dQ = c_v dt + (c_p - c_v) T \frac{dv}{v},$$

$$(9, c) \quad dQ = c_p dt - (c_p - c_v) T \frac{dp}{p}.$$

Nous considérerons les grandeurs c_p et c_v comme des constantes.

Pour échauffer un gaz, *sous volume constant*, de t_1^0 à t_2^0 , il faut une quantité de chaleur $Q = c_v(t_2 - t_1)$, et, *sous pression constante*, une quantité de chaleur $Q = c_p(t_2 - t_1)$; le travail extérieur r est, dans le second cas, $r = p(v_2 - v_1) = R(t_2 - t_1)$, et une quantité de chaleur $AR(t_2 - t_1)$ est dépensée pour effectuer ce travail.

Nous avons déjà envisagé, à différentes reprises, la dilatation *isothermique* d'un gaz; elle est déterminée par l'égalité

$$dQ = Apdv = ART \frac{dv}{v},$$

qui donne

$$Q = ART \log \frac{v_2}{v_1} = ART \log \frac{p_1}{p_2}.$$

Les formules relatives aux variations d'état *adiabatiques* ont été établies dans le Tome I. On les déduit facilement de (g, a, b, c), en posant $dQ = 0$ et en introduisant la grandeur $c_p : c_v = k$. On obtient alors les égalités

$$\frac{dT}{T} + (k-1) \frac{dv}{v} = 0, \quad k \frac{dT}{T} - (k-1) \frac{dp}{p} = 0, \quad k \frac{dv}{v} + \frac{dp}{p} = 0.$$

En intégrant, on obtient les formules déjà connues

$$(10) \quad \begin{cases} pv^k = \text{const.} \\ T v^{k-1} = \text{const.} \\ T^k : p^{k-1} = \text{const.} \end{cases}$$

Le travail r de dilatation adiabatique est

$$r = \int_{v_0}^v p dv = p_0 v_0^k \int_{v_0}^v \frac{dv}{v^k} = \frac{p_0 v_0}{k-1} \left[1 - \left(\frac{v_0}{v} \right)^{k-1} \right].$$

La diminution d'énergie du gaz est égale à Ar , puisque tout le travail s'effectue aux dépens de cette énergie. La même formule donne le travail nécessaire pour comprimer le gaz du volume v au volume v_0 .

Nous engageons le lecteur à comparer la variation de tension d'un gaz et le travail dépensé, dans des diminutions isothermique et adiabatique égales du volume. Nous avons déjà considéré, dans le Tome I, la variation de *température* d'un gaz dans les transformations adiabatiques.

ZEUNER a étudié particulièrement la variation d'état d'un gaz, qui est soumise à l'équation $pv^n = \text{const.}$, dans laquelle n est un nombre constant; il a nommé *polytrophe* une telle variation (p. 462).

L'entropie d'un gaz est donnée par la relation $dS = \frac{dQ}{T}$, où dQ doit se rapporter à une transformation réversible. D'après les formules (8, a, b, c) et en remplaçant, dans la première d'entre elles, v et p par leurs valeurs déduites de l'égalité $pv = RT$, on a

$$(11) \quad \begin{cases} dS = c_v \frac{dp}{p} + c_p \frac{dv}{v}, \\ dS = c_v \frac{dT}{T} + AR \frac{dv}{v}, \\ dS = c_p \frac{dT}{T} - AR \frac{dp}{p}. \end{cases}$$

On obtient facilement, en regardant c_v et c_p comme constants,

$$(12) \quad \begin{cases} S = C_1 + c_v \log p + c_p \log v, \\ S = C_2 + c_v \log T + AR \log v, \\ S = C_3 + c_p \log T - AR \log p, \end{cases}$$

où C_1, C_2, C_3 sont des constantes, telles que $C_1 = S_0 - c_v \log p_0 - c_p \log v_0$, avec des expressions analogues pour C_2 et C_3 .

Lorsqu'un gaz est échauffé sous *volume* constant, son entropie croît de la quantité

$$(12, a) \quad S - S_0 = c_v \log \frac{T}{T_0}.$$

(Quand l'échauffement a lieu sous *pression* constante, on a

$$(12, b) \quad S - S_0 = c_p \log \frac{T}{T_0}.$$

Dans une *dilatation isothermique*, l'entropie croît de la quantité

$$(12, c) \quad S - S_0 = AR \log \frac{v}{v_0} = (c_p - c_v) \log \frac{v}{v_0}.$$

Si on fait, dans (12), $AR = c_p - c_v$ et $c_p : c_v = h$, on peut donner aux expressions de S la forme suivante :

$$(13) \quad \begin{cases} S = C_1 + c_v \log (pv^h) \\ S = C_2 + c_v \log (Tv^{h-1}) \\ S = C_3 + c_v \log \left(\frac{T}{p^{h-1}} \right). \end{cases}$$

Les formules (10) montrent que les transformations adiabatiques *réversibles* sont en même temps isentropiques. On a $dS > \frac{dQ}{T}$ pour les transformations *irréversibles*. Supposons, par exemple, qu'un gaz se dilate dans le vide, comme dans l'expérience de JOULE (p. 555). Une telle transformation irréversible est adiabatique, mais non isentropique. La température du gaz ne varie pas et, par suite, on obtient la variation de l'entropie, en remplaçant la transformation par une transformation isothermique *réversible* (voir p. 516). Il s'ensuit que, bien que $dQ = 0$, néanmoins l'entropie croît d'une quantité déterminée par la formule (12, c).

L'énergie libre F et le potentiel thermodynamique Φ d'un gaz sont définis par les formules $F = U - TS$ et $\Phi = U - TS + Apv$. Écrivons l'expression de l'énergie sous la forme $U = U_0 + c_v(T - T_0) = Y + c_vT$, où $Y = U_0 - c_vT_0$, et la seconde expression (12) de l'entropie, en remplaçant C_2 par C , $S = C + c_v \log T + AR \log v$. Substituons dans F et Φ , il vient

$$(14) \quad F = (Y - TC) + c_vT(1 - \log T) - ART \log v,$$

$$(15) \quad \Phi = (Y - TC) + c_vT(1 - \log T) + ART(1 - \log v).$$

La grandeur R est inversement proportionnelle à la *densité* du gaz (Tome I). La formule (14) donne

$$(15, a) \quad dF = -(C + c_v \log T + AR \log v) dT - Apdv.$$

Il en découle immédiatement que, dans une dilatation *isothermique* ($dT = 0$) du gaz, le travail total est effectué aux dépens de l'énergie libre F , qui décroît constamment, bien que l'énergie totale U reste constante. Toute la chaleur

affluente se transforme en énergie liée G. Quand v devient très grand (gaz très raréfié), F tend vers zéro; le gaz perd la faculté de produire du travail, quoique son énergie U reste la même qu'auparavant. Tout ceci concorde parfaitement avec ce qui a été dit à la page 525.

Il résulte de la seconde formule (12) que, dans la dilatation isothermique d'un gaz, *l'entropie augmente*. On voit de nouveau que lorsqu'un gaz se détend dans un espace vide, la transformation est *irréversible*.

GIBBS a démontré (voir aussi PLANCK, *Thermodynamik*, 1897, p. 200) que l'entropie d'un mélange de plusieurs gaz est égale à la somme des entropies des différents gaz, occupant chacun isolément le volume total v du mélange. La diffusion mutuelle de deux gaz de nature différente (qui se trouvent sous la même pression), dont les volumes v_1 et v_2 augmentent jusqu'à occuper le volume commun $v = v_1 + v_2$, est donc une transformation *irréversible*, puisqu'elle est accompagnée d'un accroissement de l'entropie. Chacun des gaz se dilate en effet isothermiquement dans la diffusion, sans entrer en relation thermique ou mécanique (travail) avec d'autres corps, et par suite son entropie augmente, d'où résulte que l'entropie du mélange, obtenu après la diffusion, est plus grande que la somme des entropies des gaz avant la diffusion. Nous reviendrons à la fin de ce chapitre sur cette question, que nous n'avons abordée ici que pour l'illustration des formules générales précédemment établies.

2. Gaz réels. — Les propriétés des gaz que l'on rencontre dans la nature diffèrent de celles des gaz parfaits. Les gaz réels ne suivent pas rigoureusement la loi de BOYLE-MARIOTTE; nous avons étudié dans le Tome I les écarts qu'ils manifestent relativement à cette loi, et nous avons vu que la formule $p v = RT$ devait être remplacée par d'autres relations, par exemple par les formules suivantes :

$$(16, a) \quad \frac{p_0 v_0}{p v} = 1 + B \left(\frac{v_0}{v} - 1 \right) + C \left(\frac{v_0}{v} - 1 \right)^2, \quad \text{REGNAULT}$$

$$(16, b) \quad \left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT, \quad \text{VAN DER WAALS}$$

$$(16, c) \quad \frac{p}{RT} = \frac{1}{v - b} - \frac{a}{RT^2(v + \beta)^2}. \quad \text{CLAUSIUS}$$

Nous rencontrerons d'autres formules dans le Chapitre XIII.

Nous avons considéré, dans le présent volume, les écarts que manifestent les gaz à l'égard de la loi de GAY-LUSSAC. Nous avons montré aux pages 145 à 150, à quels écarts il faut s'attendre avec la formule de VAN DER WAALS, et nous avons décrit, pages 153 à 165, les expériences qui ont confirmé ces écarts. Il nous reste maintenant à faire connaître les expériences classiques de JOULE et de W. THOMSON (LORD KELVIN), qui ont montré que les gaz réels ne suivent pas la loi de JOULE, que le travail intérieur n'y est pas nul, et qu'ils possèdent par suite non seulement de l'énergie cinétique, mais aussi de l'énergie potentielle. Pour comprendre l'idée qui a dirigé ces expériences, considérons la

figure 157. Un long tube, tenu à température constante, renferme une cloison munie d'une petite ouverture o . Le gaz, qui se trouve sous la pression initiale p_1 , s'écoule en venant du côté BB, et se détend en passant par l'ouverture o , de sorte que sa pression devient $p_0 < p_1$. Supposons que nous ayons encore en AA la pression p_1 et qu'en A'A' se soit déjà établie la pression p_0 ; désignons par m la masse de gaz qui se trouve constamment entre AA et A'A'. Cette masse de gaz occupe le volume $v_1 = BBA\Lambda$, quand elle se trouve tout entière sous la pression p_1 , et le volume $v_0 = \Lambda'A'B'B'$, quand sa pression est p_0 . Le gaz, qui, à un certain moment, possède le volume $BBA\Lambda'$, occupe après un petit intervalle de temps le volume $AAB'B'$. Le travail des forces extérieures est, dans le déplacement considéré,

$$p_1\tau \times AB - p_0\tau \times A'B',$$

τ étant l'aire de la section droite du tube. On a évidemment $\tau \times BA = v_1$, $\tau \times A'B' = v_0$, de sorte que ce travail peut s'écrire

$$p_1v_1 - p_0v_0;$$

il serait donc nul, si le gaz suivait rigoureusement la loi de BOYLE-MARIOTTE. Le gaz perd, en se détendant, une partie de son énergie, qui est dépensée pour la production d'un travail intérieur; par suite, l'énergie U varie d'une certaine quantité ΔU et la température du gaz baisse de θ° , lorsque le travail intérieur est supérieur au travail des forces extérieures. Prenons la masse du gaz égale à l'unité; le refroidissement du gaz correspond à la perte d'une quantité de chaleur $c_p\theta$, et on a évidemment

$$(17) \quad \Delta U = -c_p\theta + A(p_1v_1 - p_0v_0),$$

la variation de l'énergie du gaz étant égale à la perte de chaleur observée, plus l'équivalent calorifique du travail effectué par les forces extérieures. Pour les gaz parfaits, on a $p_1v_1 = p_0v_0$, et il n'existe pas de travail intérieur, on a par suite $\Delta U = 0$ et $\theta = 0$. Les expériences de JOULE et de THOMSON, ont montré que θ n'est pas nul, que le gaz se refroidit, et que dans sa détente une partie de l'énergie est dépensée dans la production d'un travail intérieur, de sorte que $dU < 0$.

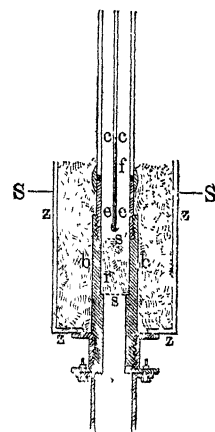


Fig. 158

L'appareil, dont se sont servis JOULE et THOMSON, est représenté par la figure 158; l'ouverture dans la cloison y est remplacée par un bouchon poreux d'ouate ou de soie, placé entre deux toiles métalliques s et s' . Le tube est entouré par un manchon en zinc zz rempli d'ouate. Tout l'appareil est plongé dans de l'eau, jusqu'au niveau SS . La partie supérieure du tube est en verre; on observe, à travers ses parois, les indications d'un thermomètre

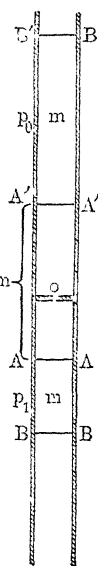


Fig. 157

sensible f . Les pressions p_0 et p_1 sont indiquées par des manomètres particuliers.

Les expériences ont montré que θ est proportionnel à la différence $p_1 - p_0$, de sorte qu'on peut poser

$$(18) \quad \theta = \beta(p_1 - p_0),$$

où β est un facteur, qui diffère suivant les gaz, et qui indique de combien de degrés la température baisse, quand la pression varie d'une atmosphère. La valeur de β a été trouvée (vers 17°) égale à $0,262$ pour l'air et à $1,225$ pour CO_2 . On a constaté un *échauffement* au lieu d'un refroidissement, dans la détente de l'*hydrogène*, de sorte que β est *négalif* pour ce gaz. En outre, β est inversement proportionnel à T^2 et on peut poser

$$(19) \quad \beta = \frac{\theta}{p_1 - p_0} = \frac{n}{T^2}.$$

Pour l'air, on a $n = 0,267 \cdot (273)^2$; pour l'acide carbonique $n = 1,391 \cdot (273)^2$; n est donc égal à la valeur de β à 0° .

Nous allons parler maintenant des expériences qui ont été faites après JOULE et THOMSON, pour mesurer la grandeur β . La question de la dépendance qui existe entre la grandeur β et la pression initiale, que nous désignerons simplement par p , présente un intérêt particulier. Les premières expériences ont été effectuées par E. NATANSON (1887) avec CO_2 à 20° et ont conduit à ce résultat que β *augmente* lentement avec la pression p , suivant la formule $\beta = 1,18 + 0,0126p$. KESTER (1905), qui a également étudié CO_2 , p variant entre 5 et 40 atmosphères, est arrivé à un résultat opposé; il déterminait la température par voie thermoélectrique. Il a trouvé

$$\beta = 1,19 - 0,0015p,$$

c'est-à-dire une *diminution* du refroidissement, quand la pression croît. E. VOGEL, BRADLEY et HALE, et RUDGE ont publié de nouveaux travaux en 1909. E. VOGEL a étudié l'air à 12° environ: il a mesuré la pression en kilogrammes par centimètre carré. Nous désignerons par p' la pression rapportée à cette unité et par β' le refroidissement dans le changement de p' . VOGEL a fait varier la pression p' de 1,08 à 153,0; β' a *diminué* de $0,269$ à $0,135$, de sorte qu'on peut poser

$$\beta' = 0,280 - 0,000932p'.$$

BRADLEY et HALE ont opéré sur l'air, pour des pressions p comprises entre 68 et 204 atmosphères et à des températures entre $+20^\circ$ et -120° . Ils ont reconnu que β ne peut s'exprimer, en fonction de p et de T , que par une formule compliquée, que nous n'indiquerons pas ici. Nous mentionnerons seulement plus loin le genre de dépendance qui existe entre β et T . Nous allons voir d'abord quelles conséquences on peut tirer de la formule (17) par voie thermodynamique.

On peut écrire l'expression (17) sous la forme

$$(19, a) \quad -c_p \theta = \Delta U + \Lambda(p_0 v_0 - p_1 v_1).$$

Supposons que la variation de pression soit infiniment petite et, au lieu de θ , écrivons $\frac{\partial \theta}{\partial p} dp$; d'après (19), on a

$$(20) \quad \frac{\partial \theta}{\partial p} = \beta = \frac{n}{T^2};$$

en outre $\Delta U = \frac{\partial U}{\partial p} dp$; $\Lambda(p_0 v_0 - p_1 v_1) = \Lambda d(pv) = Ap \frac{\partial v}{\partial p} dp + Av dp$. Nous obtenons ainsi, au lieu de (19, a), en faisant disparaître dp ,

$$(20, a) \quad -c_p \frac{\partial \theta}{\partial p} = \frac{\partial U}{\partial p} + Ap \frac{\partial v}{\partial p} + Av.$$

Dans cette formule, on peut substituer à $\frac{\partial U}{\partial p}$ une autre valeur. Pour $dt = 0$,

on a $dQ = \frac{\partial U}{\partial p} dp + \Lambda p \frac{\partial v}{\partial p} dp$; d'autre part, pour $dt = 0$, voir (60, a), page 511,

$dQ = -AT \frac{\partial v}{\partial t} dp$; par suite $\frac{\partial U}{\partial p} + \Lambda p \frac{\partial v}{\partial p} = -AT \frac{\partial v}{\partial t}$, et (20, a) prend la forme

$$(21) \quad c_p \frac{\partial \theta}{\partial p} = AT \frac{\partial v}{\partial t} - Av.$$

Cette équation très importante a été établie pour la première fois par W. THOMSON. Pour les gaz parfaits ($p v = RT$), le membre de droite est nul.

En substituant à $\frac{\partial \theta}{\partial p}$ l'expression (19) trouvée empiriquement, il vient

$$(22) \quad AT \frac{\partial v}{\partial t} - Av = c_p \frac{n}{T^2};$$

si l'on multiplie les deux membres par $\frac{dt}{T^2}$, on obtient deux différentielles

totales (à gauche, celle de $A \frac{v}{T}$); pour intégrer, on peut regarder c_p comme constant, ce qui est admissible en tout cas dans le terme additionnel, et on a

$$\frac{v}{T} = -\frac{nc_p}{3AT^2} + H.$$

On peut déterminer la constante H , en supposant que, pour T très grand, le gaz acquiert les propriétés d'un gaz parfait, à l'égard duquel $\frac{v}{T} = \frac{R}{p}$. En négligeant le premier terme de droite pour T très grand, on trouve $H = \frac{R}{p}$,

et on a l'équation d'état d'un gaz réel, basée sur les expériences de JOULE et de THOMSON,

$$(33) \quad p^m = RT - \frac{nc_p}{3A} \frac{p}{T^2}.$$

SCHILLER a donné une solution plus générale de l'équation (22), en admettant que c_p est une fonction de T et p ; il a trouvé pour c_p une expression de la forme

$$c_p = T^2 F(T^3 - 3np),$$

où F est le signe d'une fonction quelconque.

D'après la relation $\frac{\partial c_p}{\partial p} = -AT \frac{\partial^2 v}{\partial t^2}$, voir (1, b), page 551, nous déduisons de (33) l'équation

$$\frac{\partial c_p}{\partial p} = \frac{2c_p n}{T^3},$$

d'où

$$\log c_p = \frac{2np}{T^3} + \text{const.}$$

Si p est très petit, c_p est certainement indépendant de T et prend alors la valeur c_p' ; on en déduit

$$\log c_p = \log c_p' + 2n \frac{p}{T^3}.$$

Les observations de JOULE et de THOMSON permettent de calculer le rapport x du travail intérieur au travail extérieur, dans la dilatation isothermique d'un gaz. Les formules (17) et (18) donnent

$$\Delta U = -c_p \beta (p_1 - p_0) - A(p_0 v_0 - p_1 v_1).$$

Cette perte d'énergie est équivalente au travail intérieur, tandis que le travail extérieur équivaut à $\Delta p \Delta v$, si la dilatation est très faible. La formule de REGNAULT donne, lorsqu'on se contente d'un terme complémentaire,

$$\frac{p_0 v_0}{p_1 v_1} = 1 + B \frac{v_0}{v_1} - \frac{v_1}{v_1},$$

d'où $p_0 v_0 - p_1 v_1 = B p_1 (v_0 - v_1)$, de sorte que

$$\Delta U = -c_p \beta (p_1 - p_0) - AB(v_0 - v_1).$$

Nous ne nous occuperons pas de la nouvelle simplification qu'introduit la considération de variations d'état petites. Le calcul montre que le rapport x du travail intérieur au travail extérieur, dans une dilatation isothermique, a les valeurs suivantes, lorsque le gaz se détend depuis une pression un peu supérieure à la pression atmosphérique jusqu'à cette dernière,

Air	CO ₂
$x = \frac{1}{500}$	$\frac{1}{125}$

Ces valeurs croissent rapidement, quand la pression initiale p_1 du gaz est notablement plus élevée que la pression atmosphérique et lorsque p_0 est égal à une atmosphère. On obtient, par un calcul assez compliqué que nous ne reproduirons pas, les valeurs suivantes de x :

$\frac{v_0}{v_1}$	Air			CO ²		
	p_1	p_0	x	p_1	p_0	x
2	1,9978	1	$\frac{1}{312}$	1,9829	1	$\frac{1}{80}$
4	3,9874	1	$\frac{1}{175}$	3,8974	1	$\frac{1}{55}$
10	9,9162	1	$\frac{1}{109}$	9,2262	1	$\frac{1}{34}$
20	19,7199	1	$\frac{1}{63}$	16,7054	1	$\frac{1}{26}$

Il résulte nettement de ce tableau que x croît rapidement, quand la pression initiale augmente.

Les observations de JOULE et de THOMSON concordent assez bien avec la formule de VAN DER WAALS

$$(24) \quad \left(p + \frac{a}{v^2}\right) (v - b) = RT;$$

$\frac{a}{v^2}$ étant la pression intérieure du gaz, produite par la *cohésion* des molécules gazeuses (voir Tome I), le travail intérieur dans la dilatation est

$$\int_{v_1}^{v_0} \frac{a dv}{v^3} = a \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_0} \right).$$

En négligeant le terme qui contient ab , on déduit facilement de (24) l'expression de $p_0 v_0 - p_1 v_1$; si on porte, dans les *termes additionnels* qui contiennent a et b , les valeurs de v_1 et v_0 tirées des égalités $p_1 v_1 = RT_1$ et $p_0 v_0 = RT_0$, on obtient la formule

$$p_0 v_0 - p_1 v_1 = R(T_1 - T_0) + \left(\frac{a}{RT_0} - b \right) (p_1 - p_0).$$

C'est le travail extérieur dans la détente; pour le travail intérieur, nous trouvons

$$a \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_0} \right) = \frac{a}{RT_0} (p_1 - p_0).$$

Le travail total est équivalent à $c_v(T_1 - T_0)$, de sorte que nous avons

$c_v(T_1 - T_0) = -AR(T_1 - T_0) + A \left(\frac{2a}{RT_0} - b \right) (p_1 - p_0)$; mais on a $c_v + AR = c_p$, et par suite

$$c_p(T_1 - T_0) = A \left(\frac{2a}{RT_0} - b \right) (p_1 - p_0).$$

Si on prend la pression d'une atmosphère comme unité de pression, on a, pour l'air, $a = 0,002312$, $b = 0,001970$, $c_p = 0,2377$. La dernière formule donne alors

$$T_1 - T_0 = 0,265(p_1 - p_0),$$

où le nombre 0,265 est très voisin du nombre 0,267 trouvé par JOULE et THOMSON.

La détermination précise de la grandeur θ et de sa dépendance à l'égard de la température peut donner une indication sur la grandeur des écarts entre les propriétés des gaz réels et celles des gaz parfaits. BOLZMANN (1894), LEHFELDT, LEDUC, LOVE, BUCKINGHAM, CALLENDAR, ROSE-INNES, WITKOWSKI, OLSZEWSKI, PORTER (1906) et DICKSON (1908) se sont occupés de cette question. Un sujet particulièrement intéressant, qui a été beaucoup étudié dans ces dernières années, est celui de l'*inversion*, c'est-à-dire du changement de signe de la grandeur β à une température déterminée, et celui de la dépendance entre cette température et la pression initiale p . Nous avons déjà vu plus haut qu'à la température ordinaire, la grandeur β est négative pour l'hydrogène.

ROSE-INNES (1898) a montré le premier que les expériences de JOULE et THOMSON peuvent non seulement s'exprimer par la formule (19), mais aussi par une expression telle que

$$24, a) \quad \beta = \frac{\alpha}{T} - \gamma.$$

On a

	α	γ
Pour l'air	141,5	0,697
» CO ₂	2165,0	4,98
» H ₂	64,1	0,331

On a donc pour l'hydrogène,

$$4, b) \quad \beta = \frac{64,1}{273 + t} - 0,331;$$

le grandeur est négative et correspond par suite à l'*échauffement* trouvé par JOULE et THOMSON. Pour $t = -79^{\circ},3$, $\beta = 0$, et pour $t < -79^{\circ},3$, β est positif. A la température $t = -79^{\circ},3$, l'*effet Joule-Thomson change donc de signe pour l'hydrogène*. Ce résultat a été confirmé par OLSZEWSKI (1901); il déterminait l'hydrogène à de basses températures et a trouvé effectivement le point d'inversion cherché à $-80^{\circ},5$. Pour l'air, d'après les valeurs ci-dessus α et γ , ce point devait être situé à $t = 360^{\circ}$ environ.

PORTER (1906) a étudié le premier théoriquement la question de l'inversion,

en prenant pour base d'abord l'équation de VAN DER WAALS et ensuite l'équation de DIETERICI (chap. XIII, § 5, formule 45, *b*). Le résultat que PORTER a déduit de l'équation de VAN DER WAALS est donné dans la figure 159. On obtient la même courbe d'inversion ABC, pour tous les gaz, quand on prend pour coordonnées la température réduite $T : T_c$ et la pression réduite $p : p_c$ (chap. XIII, § 9), T_c étant la température critique et p_c la pression critique (chap. XIII, § 6). La courbe ABC sépare le domaine I, dans lequel on a $\beta > 0$ (refroidissement), du domaine II, dans lequel $\beta < 0$ (échauffement). Dans la figure 159, on a indiqué sur les axes de coordonnées (d'après E. Vo-

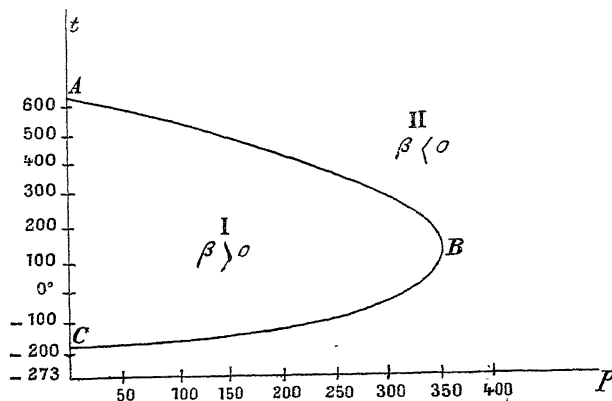


Fig. 159

GEL), pour l'air, les valeurs de p en nouvelles atmosphères (1 kilogramme par centimètre carré) et les valeurs de t en degrés Celsius, en supposant $p_c = 40^{\text{atm.}}$ et $t_c = -140^\circ$. La courbe ABC montre qu'il existe, pour chaque gaz sous pression donnée, deux températures T_i pour lesquelles on a $\beta = 0$; toute température donnée ne correspond qu'à une pression pour laquelle $\beta = 0$. Pour l'air et à la température de 0° , on a $\beta = 0$ pour une pression d'environ $320^{\text{atm.}}$.

La formule de E. VOGEL $\beta' = 0^\circ,280 - 0,000932 p'$ donne (à 12°) $\beta = 0$, quand $p' = 300$ atm. (nouvelles), ce qui s'accorde très bien avec la théorie. A de faibles pressions, les deux températures d'inversion T_i pour l'air sont environ $+600^\circ$ et -160° ; pour un gaz quelconque, l'une de ces températures est un peu inférieure à la température critique, l'autre est environ $6,7 T_c$. Plus la pression est grande, plus se rapprochent l'une de l'autre les deux températures T_i . Pour $p = 9p_c$, il y a seulement une température $T_i = 3 T_c$; pour l'air et $p' = 360$ atm. nouvelles, cette température est d'environ 125° C. Si $p > 9p_c$, on a $\beta < 0$ à toutes les températures. L'équation de DIETERICI conduit à des résultats analogues; mais les valeurs limites sont tout autres. De nouvelles expériences sont nécessaires pour élucider la question de la dépendance entre les points d'inversion et p et t .

OLSZEWSKI (1906) a étudié l'air et l'azote; mais ses résultats ne peuvent être comparés aux conclusions théoriques, parce qu'il a cherché le changement de température dans le passage d'une pression élevée à celle d'une atmosphère, et qu'il avait affaire par conséquent à des valeurs intégrales, tandis que la

théorie ne se rapporte qu'à des *petits* changements de pression. Il a trouvé pour l'air l'inversion à $t_i = 259^\circ$ pour $p = 160$ kilogrammes par centimètre carré et à $t_i = 124^\circ$ pour $p = 20$. La dépendance de la grandeur β à l'égard de la température et de la pression a été récemment étudiée, notamment par BUCKINGHAM (1906) et DICKSON (1908). Nous avons mentionné plus haut les recherches de BRADLEY et HALE (1909), qui ont indiqué pour β deux expressions très complexes. Nous pouvons ajouter maintenant que l'une de ces formules doit être regardée comme la généralisation de la formule (24, a) de ROSE-INNES; elle est de la forme

$$\beta = a_0 + T \frac{a_1}{a_2},$$

où a_0 , a_1 et a_2 sont des fonctions de p .

3. Thermomètre à gaz. — Nous avons considéré, dans le chapitre II, la méthode de mesure des températures à l'aide du thermomètre à gaz. Les indications de cet instrument correspondraient exactement à celles de l'échelle de température absolue de W. THOMSON, si le gaz possédait les propriétés d'un gaz parfait.

Nous pouvons actuellement aborder la question de l'écart entre l'échelle du thermomètre à gaz et l'échelle de W. THOMSON, ainsi que la question de la température de fusion de la glace d'après cette dernière échelle. Revenons encore aux expériences de JOULE et de THOMSON, dans lesquelles le gaz se refroidit de θ° , en passant de la pression p_1 à la pression p_0 . Supposons que les variations de pression soient infiniment petites et qu'elles produisent une variation dt de température. La formule (21), p. 563, donne ($d\theta = dt$)

$$-c_p dt = \Lambda \left(v - T \frac{\partial v}{\partial T} \right) dp.$$

Mesurons la température t avec un thermomètre à gaz, et soit α la valeur du coefficient de dilatation thermique tirée de la relation $p v = C(1 + \alpha t)$; on a alors

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{C\alpha}{p}.$$

On peut substituer cette expression à $\frac{\partial v}{\partial T}$, et on obtient ainsi, en remplaçant v par sa valeur,

$$-c_p dt = [1 - \alpha(T - t)] \frac{AC}{p} dp.$$

Intégrons cette équation, en regardant, ce qui est possible, $T - t$ comme constant, et désignons la chute complète de température par θ ; nous avons

$$c_p \theta = [1 - \alpha(T - t)] AC \log \frac{p_0}{p_1},$$

d'où

$$(25) \quad T = t + \frac{1}{\alpha} + \frac{c_p \theta}{AC\alpha \log \frac{p_1}{p_0}}.$$

On peut, à l'aide de cette formule, calculer la température absolue T correspondant à la température t du thermomètre à gaz, dans lequel les points 0° et 100° sont déterminés par les températures de la glace fondante et de l'eau bouillante, sous une pression de 760^{mm} .

Un calcul un peu différent donne, en utilisant la formule de JOCHMANN qui exprime les résultats des expériences de REGNAULT,

$$T = 273,89 + 1,00026 t - 0,000026 t^2,$$

où t est la température indiquée par le thermomètre à air fonctionnant sous volume constant.

La plupart des auteurs cités dans le paragraphe précédent se sont aussi occupés de la théorie du thermomètre à gaz et ont indiqué les corrections, qui doivent être faites en raison de l'écart entre l'état réel et l'état parfait des gaz. Ainsi, ROSE-INNES (1901) a trouvé qu'entre 0° et 100° , la *plus grande* correction (à 50°) est pour le thermomètre à azote de $-0,0026$, pour le thermomètre à hydrogène de $-0,0007$ seulement.

Dans ces dernières années, TRAVERS, D. BERTHELOT (1907), BUCKINGHAM (1908), ROSE-INNES (1908) et KAMERLINGH ONNES (1908) ont de nouveau développé la théorie du thermomètre à gaz et ont déterminé les corrections qui doivent être faites dans la réduction à l'échelle thermodynamique absolue. Un intérêt particulier s'attache à la température absolue du point de fusion de la glace (0°C.) ou, ce qui revient au même, à la température absolue du zéro absolu d'après l'échelle de CELSIUS. Cette dernière est égale à $1 : \alpha$, α étant le coefficient de dilatation des gaz parfaits. Dans les travaux que nous venons de mentionner, on n'a pas seulement pris pour base les expériences JOULE-THOMSON, mais aussi d'autres mesures des déviations que les gaz réels manifestent à l'égard des lois des gaz parfaits. Les recherches de D. BERTHELOT, qui a montré entre autres qu'à de très petites pressions le rapport des densités de deux gaz est exactement égal au rapport de leurs poids moléculaires, ont ici une importance particulière. Au moyen des expériences de CHAPPUIS sur la dilatation thermique et la compressibilité de H et Az, D. BERTHELOT a trouvé par le calcul, pour $T_0 = 1 : \alpha$, la valeur $273,08$. En outre, en utilisant une équation d'état de VAN DER WAALS modifiée, D. BERTHELOT a obtenu, au moyen des observations sur l'air, H et CO_2 , la valeur moyenne $T_0 = 273^\circ,11$.

TRAVERS (1905) a trouvé, pour les températures très basses, les valeurs suivantes dans l'échelle à hydrogène et l'échelle à hélium :

	Hydrogène	Hélium
Fusion de la glace	$273^\circ,03$	$273^\circ,03$
Ebullition de l'oxygène	$90^\circ,10$	$90^\circ,20$
Ebullition de l'hydrogène	$20^\circ,22$	$20^\circ,41$

BUCKINGHAM (1907) a obtenu par le calcul, au moyen des données sur l'air, H, Az et CO², la valeur moyenne $T_0 = 273^{\circ},174$, qui est un peu plus grande que celle de D. BERTHELOT. Dans son dernier travail, BUCKINGHAM (1908) a calculé les corrections du *thermomètre à azote* (sous volume constant et à pression initiale de 1000^{mm}) pour les températures *élevées*. Nous donnerons quelques-uns de ses nombres :

$t =$	200°	400°	600°	800°	1000°	1200°
Corrections	0°,024	0°,139	0°,305	0°,514	0°,734	0°961.

Ces corrections doivent être ajoutées aux données du thermomètre à azote.

ROSE-INNES (1908) a égalé à $\sum a_n t^{-n}$ le membre de gauche de l'équation (21) et a déterminé les coefficients a_n de manière qu'ils correspondent aux déviations des gaz H et Az relativement aux lois des gaz parfaits, qui ont été observées par AMAGAT, CHAPPUIS et JOULE-THOMSON. Les observations sur l'hydrogène donnent $T_0 = 273^{\circ},131$ et celles sur l'azote $T_0 = 273^{\circ},136$; l'accord est donc remarquable.

KAMERLINGH ONNES a trouvé, suivant la méthode de D. BERTHELOT, la valeur $T_0 = 273^{\circ},10$.

4. Tension superficielle. — Nous avons vu que l'augmentation de l'aire s de la surface d'un liquide exige une *dépense* de travail

$$dr = \alpha ds,$$

voir Tome I, α étant la tension superficielle. Cette expression donne le travail des *forces extérieures*, qui agissent contre les forces intérieures de cohésion des molécules du liquide. Il s'ensuit que

$$(26, a) \quad dQ = dU - \alpha ds.$$

Prenons pour variables indépendantes la température t et l'aire s , et posons

$$(25, b) \quad dQ = c dt + b ds,$$

où c est la *capacité calorifique du liquide à aire constante*, b la *chaleur latente d'accroissement de l'aire*. Les deux expressions de dQ donnent

$$dU = c dt + (b + \alpha s) ds.$$

Cette grandeur doit être une différentielle totale ; par conséquent

$$\frac{\partial c}{\partial s} = \frac{\partial b}{\partial t} + \alpha \frac{\partial \alpha}{\partial t},$$

ou

$$(27, a) \quad \frac{\partial c}{\partial s} - \frac{\partial b}{\partial t} = \alpha \frac{\partial \alpha}{\partial t}$$

Le second principe donne

$$\frac{\partial \left(\frac{c}{T} \right)}{\partial s} = \frac{\partial \left(\frac{b}{T} \right)}{\partial t} \quad \text{ou} \quad T \frac{\partial c}{\partial s} = T \frac{\partial b}{\partial t} - b,$$

c'est-à-dire

$$(27, b) \quad \frac{\partial c}{\partial s} - \frac{\partial b}{\partial t} = - \frac{b}{T}.$$

En comparant (27, a) avec (27, b), on obtient

$$(28, a) \quad b = - AT \frac{\partial \alpha}{\partial t}.$$

Portons cette valeur dans (27, a) et (26, b), il vient

$$(28, b) \quad \frac{\partial c}{\partial s} = - AT \frac{\partial^2 \alpha}{\partial t^2},$$

$$(28, c) \quad dQ = cdt - AT \frac{\partial \alpha}{\partial t} ds.$$

• Nous savons que la tension superficielle (des liquides) *décroit* avec la température ; par suite (28, a) donne

$$(28, d) \quad b > 0.$$

Pour les liquides étudiés, α se présente sous la forme

$$\alpha = \alpha_0 (1 - \beta t),$$

d'où $\frac{\partial \alpha}{\partial t} = -\alpha_0 \beta$, $\frac{\partial^2 \alpha}{\partial t^2} = 0$. Cette dernière équation et (28, b) montrent que c *est indépendant de s*. Substituons la valeur de $\frac{\partial \alpha}{\partial t}$, il vient

$$(29) \quad b = AT\alpha_0\beta.$$

On a pour l'eau, dans le système C. G. S., $\alpha_0 = 80 \frac{\text{dyn.}}{\text{cm.}}$ (Tome I),

$A = 1 : 42 \times 10^6 \text{ erg}$; on a en outre $\beta = \frac{1}{550}$, d'où $b = \frac{1}{10^6}$. Ceci montre que pour accroître de 1^{cmq} l'aire de la surface de l'eau, il faut dépenser la millionième partie d'une petite calorie.

GIBBS, VAN DER WAALS, DUHEM, R. HELMHOLTZ, WARBURG, STEFAN, V. LANG, EINSTEIN, BAKKER, LEWIS (1908), WHITTAKER (1908), KLEEMANN (1909) et d'autres encore se sont occupés de l'application de la Thermodynamique aux phénomènes capillaires.

Un grand rôle est joué dans ces recherches par une grandeur que l'on peut nommer *l'énergie superficielle* ; nous la désignerons par U_s . Nous avons trouvé

plus haut la formule $dU = cdt + (b + \Lambda\alpha)ds$; posons maintenant $b + \Lambda\alpha = U_s$; d'après (28, a), nous avons

$$U_s = \Lambda\alpha - AT \frac{\partial \alpha}{\partial t}$$

ou

$$(29, a) \quad \Lambda\alpha = U_s + T \frac{\partial (\Lambda\alpha)}{\partial t}.$$

Cette formule rappelle immédiatement (78, g), page 525,

$$F = U + T \frac{\partial F}{\partial t},$$

où U est l'énergie totale et F l'énergie libre. La grandeur $\Lambda\alpha$ est donc la partie de l'énergie superficielle totale U_s , qui peut se changer en travail dans les transformations isothermiques.

WHITTAKER (1908) a calculé la grandeur U_s pour l'éther, le formiate de méthyle, CCl_4 , le benzol et le benzol chloré. Il a montré qu'à la température critique T_c , l'énergie U_s , ainsi que α sont nuls. A température T décroissante, U_s commence par augmenter très rapidement; mais quand $T_c - T$ atteint 50 à 60°, U_s ne croît plus que lentement. Lorsque $T_c - T = 180^\circ$ environ, U_s est stationnaire et commence ensuite à devenir *plus petit*. Par voie purement empirique, WHITTAKER a trouvé la remarquable relation

$$(29, b) \quad U_s = k\rho_i T,$$

où ρ_i est la chaleur latente changée en travail *intérieur* dans la vaporisation, que nous étudierons particulièrement dans le Chapitre XI, § 5 [voir formule (37)]; k est une constante qui n'a pas la même valeur pour les différents liquides.

KLEEMAN (1909) a calculé la dépendance du nombre k à l'égard des propriétés du liquide. Il a utilisé à cet effet la formule d'Eötvös [Tome I, *Etat liquide des corps*, Chap. V, § 11, formule (44)]

$$\alpha(Mv)^2 = k(T_c - T - d),$$

dans laquelle M est le poids moléculaire, k et d des constantes approximativement les mêmes pour tous les liquides; on a en moyenne $k = 2,12$ et $d = 6$. KLEEMANN s'est servi de plus de la formule mentionnée plus haut pour la grandeur ρ_i et a obtenu l'expression

$$(29, c) \quad k = \frac{CM^{\frac{1}{3}}\delta_c^{\frac{2}{3}}}{T_c},$$

où δ_c est la densité à la température critique T_c et C une constante, la même pour tous les liquides, qui a pour valeur $C = 0,557$.

5. Énergie et entropie des corps à l'état solide ou liquide. — Nous avons établi, pour l'énergie $U(n, t)$ et pour l'entropie $S(p, t)$ les formules

(62, *b*), page 514, et (68, *c*), page 521, en prenant p et t comme variables indépendantes ; U et S sont exprimés par les mêmes formules pour les corps à l'état solide ou liquide, mais on peut alors les simplifier beaucoup. Le volume des corps dans les deux états considérés varie très peu, quand la pression et la température changent ; on peut donc, dans (62, *b*), négliger les deux derniers termes, et, dans (68, *c*), le dernier terme. En outre c_p varie peu en fonction de la pression p , et, pour cette raison, on peut remplacer $(c_p)_0$ par la constante c . Nous obtenons ainsi

$$(30) \quad \begin{cases} U(p, t) = U(p_0, t_0) + \int_{t_0}^t c_p dt, \\ S(p, t) = S(p_0, t_0) + \int_{t_0}^t c_p \frac{dt}{T}. \end{cases}$$

Si nous négligeons de plus la variation de la capacité calorifique c_p en fonction de la température t , nous avons

$$(30, a) \quad \begin{cases} U(p, t) = U(p_0, t_0) + c_p(t - t_0), \\ S(p, t) = S(p_0, t_0) + c_p \log \frac{T}{T_0}. \end{cases}$$

Il est facile d'écrire aussi l'expression de l'énergie libre $F = U - ST$.

6. Capacité calorifique vraie d'après Clausius. — CLAUSIUS appelle capacité calorifique vraie la quantité de chaleur dépensée exclusivement pour augmenter l'énergie cinétique W des molécules du corps, quand la température de ce corps s'élève de 1° . La capacité calorifique observée se compose de la capacité calorifique vraie et de la portion de chaleur dépensée dans le travail intérieur et le travail extérieur. CLAUSIUS écrit, page 537,

$$(31, a) \quad dQ = dW + AKTdZ,$$

où dZ désigne l'accroissement de la disrégation du corps. On déduit de (31, *a*)

$$\int \frac{dQ}{T} = \int \frac{dW}{T} + AK \int dZ.$$

Dans un cycle réversible, la première et la troisième intégrales sont nulles ; on a donc

$$(31, b) \quad \int \frac{dW}{T} = 0;$$

mais on a en outre évidemment

$$(32) \quad \int dW = 0.$$

CLAUSIUS conclut de là que W est exclusivement une fonction de la température et ne dépend pas de l'état du corps. En effet, soit $W = f(t, x)$, où x est

une grandeur quelconque, qui détermine, en même temps que t , l'état du corps. Soit $dW = Mdt + Ndx$; les formules (31, b) et (32) donnent

$$\frac{\partial M}{\partial x} = \frac{\partial N}{\partial t}$$

et

$$\frac{\partial \left(\frac{M}{T} \right)}{\partial x} = \frac{\partial \left(\frac{N}{T} \right)}{\partial t} \quad \text{ou} \quad \frac{\partial M}{\partial x} = \frac{\partial N}{\partial t} - \frac{N}{T}.$$

Ces deux égalités donnent $N = \frac{\partial W}{\partial x} = 0$; autrement dit, W est indépendant de x ; $M = \frac{\partial W}{\partial t}$ est alors aussi indépendant de x ; mais M est la capacité calorifique vraie et la proposition de CLAUSIUS est ainsi démontrée. La variation de la capacité calorifique en fonction de la température n'est pas grande en général; CLAUSIUS attribue cette variation au travail intérieur et considère, en général, la *capacité calorifique vraie d'une substance comme une grandeur constante, indépendante de l'état de cette substance*. La différence entre les capacités calorifiques observées pour un même corps à l'état solide ou à l'état liquide se présente donc comme une conséquence de l'inégalité de travail intérieur.

MACHE (1901) a établi de deux manières cette proposition remarquable que la chaleur spécifique c d'un liquide doit être égale au double de la chaleur spécifique vraie de sa vapeur. Cette dernière n'est autre chose que la grandeur c_p . On trouve effectivement que c est presque égal à $2c_p$ pour CS², le chloroforme, le bromure d'éthyle, l'acétone, l'éther acétique, le mercure, l'amylène, l'éther éthylique, l'ammoniaque et la benzine; mais, pour l'eau, on a $c = 2,84 c_p$.

7. Capacités calorifiques c_p et c_v pour les corps à l'état solide ou à l'état liquide. — Les formules (41, b), page 468, et (58, c), page 510,

savoir $c_p - c_v = a \frac{\partial v}{\partial t}$ et $a = AT \frac{\partial p}{\partial t}$, donnent

$$(32, a) \quad c_v = c_p - AT \frac{\partial v}{\partial t} \frac{\partial p}{\partial t}.$$

Mais nous savons que $\frac{\partial p}{\partial t} = - \frac{\partial p}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial t}$, voir (27), page 442; nous avons donc

$$(33, a) \quad c_v = c_p + AT \frac{\partial p}{\partial v} \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)^2.$$

Faisons, dans cette formule, $\frac{\partial v}{\partial t} = \alpha v_0$ et $\frac{\partial p}{\partial v} = - \beta v$, nous obtenons

$$(33, b) \quad c_v = c_p - AT \frac{(\alpha v_0)^2}{\beta v}.$$

On peut donner à cette expression la forme suivante :

$$(33, c) \quad c_v = c_p - AT \left(\frac{\alpha}{1 + \alpha t} \right)^2 \frac{v}{\beta}.$$

On obtient une expression plus exacte, en considérant, dans l'égalité $v = v_0(1 + \alpha t)$, le coefficient α comme variable, et en substituant dans (33, a) la valeur $\frac{\partial v}{\partial t} = v_0 \left(\alpha + t \frac{\partial \alpha}{\partial t} \right)$. La formule (33, a) devient alors

$$(33, d) \quad c_v = c_p - AT \frac{\left(\alpha + t \frac{\partial \alpha}{\partial t} \right)^2}{\beta (1 + \alpha t)^2} v.$$

On peut se servir de cette formule, pour déterminer c_v et ensuite le rapport $k = \frac{c_p}{c_v}$, en ce qui concerne les corps à l'état solide ou liquide, pour lesquels les coefficients de compressibilité β et de dilatation thermique α sont connus ; β doit être égal à la diminution relative du volume pour un accroissement de la pression extérieure de 1 kilogramme par mètre carré, et il en résulte que $\beta = \beta_0 : 10333$, où β_0 est le coefficient tabulaire rapporté à la pression d'une atmosphère. La compressibilité des liquides et des solides a été étudiée dans le Tome I, leur dilatation thermique dans le Chapitre III du présent volume. Nous donnons ici les résultats des calculs effectués avec l'une des formules établies ; il est à remarquer que l'on a $c_p > c_v$ pour tous les corps, puisque la grandeur α , qui seule des grandeurs entrant dans le second terme peut être négative, ne figure que dans des carrés.

Eau. — Prenons pour c_p les nombres trouvés par REGNAULT, pour β ceux de GRASSI et pour $v = f(t)$ ceux de KOPF, nous obtenons les valeurs suivantes de c_v et de k :

t	c_p	c_v	$k = \frac{c_p}{c_v}$	t	c_p	c_v	$k = \frac{c_p}{c_v}$
— 10°	0,9997	0,9921	1,008	30°	1,0020	0,9866	1,016
0	1,0000	0,9995	1,001	40	1,0030	0,9774	1,026
4	1,0002	1,0002	1,000	60	1,0056	0,9567	1,051
10	1,0005	0,9996	1,001	80	1,0090	0,9330	1,081
20	1,0012	0,9949	1,006	100	1,0130	0,8891	1,139

On s'explique que l'on ait $c_p = c_v$ et $k = 1$ à 4°, puisque v possède un minimum à cette température et que par suite $\frac{\partial v}{\partial t} = 0$.

BARTOLI et STRACCIATI (1894) ont donné des valeurs numériques un peu différentes, en utilisant les valeurs de c_p trouvées dans leurs déterminations ; ils ont emprunté les valeurs de β aux résultats d'observation de PAGLIANI et VICENTINI et ont pris, pour le volume spécifique de l'eau, les nombres obtenus par THIESEN, SCHEEL et MAREK ; ils ont admis en outre que $A = \frac{1}{428}$ et ont rapporté la petite calorie à l'eau à 15°. Ils ont trouvé ainsi :

t	c_p	h	t	c_p	h
0°	1,00592	1,00071	20°	0,99320	1,00628
5	1,00380	1,00002	25	0,98984	1,01032
10	1,00046	1,00106	30	0,98697	1,01516
15	0,99683	1,00318	35	0,98490	1,02059

DIETERICI (1896) a indiqué, pour l'eau, la formule

$$c_p = 0,9996(1 - 0,00062t - 0,0000042t^2)$$

et les valeurs numériques suivantes :

$t = 0^\circ$	20°	40°	60°	80°	100°
$c_p = 1,0000$	0,9944	0,9907	0,9892	1,0164	1,0424
$c_v = 0,9996$	0,9855	0,9681	0,9573	0,9248	0,8957
$h = 1,0000$	1,01	1,02	1,04	1,10	1,16

Pour le *mercure*, on obtient à $t = 0^\circ$ (c_p d'après REGNAULT, β d'après AMAGAT) :

$$\begin{array}{ccc} c_p & c_v & h \\ 0,0333 & 0,0290 & 1,14; \end{array}$$

pour l'*alcool* (éthylique) :

t	c_p	c_v	h
7°,3	0,5643	0,4456	1,266
13°,1	0,5781	0,4646	1,244
20°	0,613	0,518	1,183 ;

pour l'*éther* (éthylique), d'après DRECKER :

t	c_p	c_v	h
0°	0,5290	0,3583	1,376
14°	0,5373	0,3722	1,443 ;

pour le *sulfure de carbone* :

t	c_p	c_v	h
25°	0,244	0,160	1,525 ;

pour le *chloroforme* :

t	c_p	c_v	h
25°	0,234	0,159	1,472.

DÖRSING (1908) a trouvé pour l'*éther* à 15° la valeur $h = 1,376$.

Pour les *métaux*, il est en général difficile de déterminer la grandeur k . Citons deux tableaux, dont l'un est dû à RÜHLMANN, le second, à WÜLLNER :

	k		k
Cu	1,012	Cu	1,0222
Fe	1,008	Laiton	1,0261
Ag	1,016	Acier	1,0154
Pt	1,006		$l = 20^{\circ}$.
$t = 0^{\circ}$			

LEWIS (1907) a calculé c_v par la formule (33, b) pour 19 éléments solides. On a $k = 1,15$ pour l'iode. LEWIS a obtenu, pour la chaleur atomique Ac_v ($A =$ poids atomique), la valeur moyenne 5,9, qui est inférieure de 0,3 à la valeur moyenne 6,2 de la chaleur atomique Ac_p . L'écart moyen pour Ac_v est seulement moitié de celui pour Ac_p . La loi de DULONG et PETIT (Chap. V, § 15) est donc mieux satisfaite, pour les éléments solides, à volume constant qu'à pression constante.

Une étude approfondie sur les grandeurs c_p et c_v pour les corps à l'état solide a été récemment publiée par DUHEM (1906).

Occupons-nous maintenant d'une autre question. La formule (59, e), page 511,

$$\frac{\partial c_p}{\partial p} = -AT \frac{\partial^2 v}{\partial t^2},$$

permet de trouver comment la capacité calorifique c_p dépend de la pression.

Soit $\frac{\partial c_p}{\partial p} dp = \Delta c_p$ et prenons $dp = \Delta p = 1^{\text{atm}}$. On a alors

$$\Delta c_p = -AT \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} \Delta p.$$

En exprimant toutes les grandeurs en unités C. G. S., nous devons poser $A = \frac{1}{42.10^6}$ erg ; $\Delta p = 1^{\text{atm.}} = 1,014.10^6$ dynes par centimètre carré (Tome I) ; $T = 273$. Les valeurs trouvées par KOPP donnent en outre, pour l'eau à 0° , $\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = 1,54.10^{-10}$. La capacité calorifique de l'eau à 0° varie donc de la quantité

$$\Delta c_p = -1,025.10^{-4},$$

quand la pression augmente de 1 atmosphère.

Nous mentionnerons encore quelques relations entre les grandeurs c_p et c_v . Si on substitue les valeurs de k et l déduites de (41, f), page 468, dans (42, a), page 470, il vient

$$(34) \quad \frac{\partial}{\partial p} \left(c_p \frac{\partial t}{\partial v} \right) - \frac{\partial}{\partial v} \left(c_v \frac{\partial t}{\partial p} \right) = A.$$

Montrons en outre comment la différence $c_p - c_v$ peut être exprimée en

fonction de l'énergie libre F et du potentiel thermodynamique Φ . On peut facilement transformer la formule (33, a) dans les suivantes :

$$c_p - c_v = -AT \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)}, \quad \text{et} \quad c_p - c_v = -AT \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)^2}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)}.$$

Si on substitue la valeur de p tirée de (72), page 523, et celle de v déduite de (74), page 524, on obtient les formules

$$(35) \quad \left\{ \begin{array}{l} c_p - c_v = T \frac{\left(\frac{\partial^2 F}{\partial v \partial t}\right)^2}{\frac{\partial^2 F}{\partial v^2}}, \\ c_p - c_v = -T \frac{\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial p \partial t}\right)^2}{\frac{\partial^2 \Phi}{\partial p^2}}. \end{array} \right.$$

8. Changement adiabatique d'état des corps à l'état solide ou à l'état liquide. — Nous allons considérer l'influence d'une variation brusque de la pression sur le volume et la température des corps à l'état solide ou à l'état liquide. Nous emploierons l'indice s , pour exprimer que les grandeurs que nous aurons à envisager se rapportent à des transformations adiabatiques, dans lesquelles l'entropie S reste constante. Les trois expressions (60, a) et (60, c), page 511, de dQ donnent, quand $dQ = 0$,

$$(36, a) \quad \left\{ \begin{array}{l} c_v dt_s + AT \frac{\partial p}{\partial t} dv_s = 0, \\ c_p dt_s - AT \frac{\partial v}{\partial t} dp_s = 0, \\ c_p \frac{\partial t}{\partial v} dv_s + c_v \frac{\partial t}{\partial p} dp_s = 0. \end{array} \right.$$

On en déduit

$$(36, b) \quad \left\{ \begin{array}{l} dt_s = -\frac{AT}{c_v} \frac{\partial p}{\partial t} dv_s, \\ dt_s = \frac{AT}{c_p} \frac{\partial v}{\partial t} dp_s, \\ dv_s = -\frac{1}{k} \frac{\partial t}{\partial p} \frac{\partial v}{\partial t} dp_s. \end{array} \right.$$

Substituons $\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{\partial p}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\alpha v_0}{\beta v}$, il vient

$$(36, c) \quad \left\{ \begin{array}{l} dt_s = -\frac{AT}{c_v} \frac{\alpha v_0}{\beta v} dv_s, \\ dt_s = \frac{AT}{c_p} \alpha v_0 dp_s, \\ dv_s = -\frac{1}{k} \beta v dp_s. \end{array} \right.$$

Si on détermine, à l'aide de (36, a), $\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_s$, $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s$ et $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_s$ et si on tient compte de la formule (32, a), page 574, $c_p - c_v = AT \frac{\partial v}{\partial t} \frac{\partial p}{\partial t}$, on obtient les relations remarquables

$$(36, d) \quad \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_s = -\frac{1}{k-1} \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p, \\ \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s = \frac{1}{k} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t, \\ \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_s = \frac{1}{k-1} \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v. \end{array} \right.$$

En posant $\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_s = \alpha_s v_0$ et $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s = -\beta_s v$, on peut donner à α_s et β_s le nom de coefficients adiabatiques de dilatation thermique (plus exactement de compression) et de compression cubique ; (36, d) donne alors

$$(37) \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha_s = -\frac{1}{k-1} \alpha, \\ \beta_s = \frac{1}{k} \beta. \end{array} \right.$$

La seconde formule, qui montre que la compressibilité adiabatique est k fois plus petite que la compressibilité isothermique, est particulièrement intéressante.

Soit $\theta = \Delta t$ l'accroissement de température toujours très petit du corps, qui a lieu, quand la pression extérieure augmente brusquement de P atmosphères. Dans la seconde formule (36, c), nous pouvons supposer que les grandeurs T , c_p et α sont constantes, et, au lieu des changements infiniment petits de la température et de la pression, introduire les valeurs finies θ et P , puisqu'en réalité θ est toujours petit. Nous obtenons de cette manière la formule de W. THOMSON

$$(38) \quad \theta = 10333 \frac{AT\alpha v_0}{c_p} P.$$

Lorsque la pression exercée sur le corps diminue brusquement de P atmosphères, le volume de ce corps augmente de la quantité Δv_s et sa température, au contraire, baisse de θ° : si on élève ensuite la température de θ° , le volume augmente encore de la quantité $\frac{\alpha\theta}{1+\alpha t} v$: l'accroissement total de volume sera évidemment égal à la compression isothermique Δv_t , et on a par conséquent

$$\Delta v_s + \frac{\alpha\theta}{1+\alpha t} v = \Delta v_t.$$

Divisons maintenant les deux membres de cette équation par vP et posons $\theta = P\theta_1$, où θ_1 est déterminé par la formule (38), dans laquelle on a fait

$P = 1$. Comme les deux Δv sont des *accroissements* de volume, on a $\Delta v_1 = \beta_1 v P$, $\Delta v_2 = \beta_2 v P$, et on obtient

$$(39) \quad \begin{cases} \beta_1 + \frac{\alpha \theta_1}{1 + \alpha t} = \beta, \\ \theta_1 = 10333 \frac{\Delta T \alpha v_0}{c_p}. \end{cases}$$

Ces formules permettent de déterminer β , en mesurant le coefficient adiabatique de compressibilité β_s .

DRECKER a vérifié l'exactitude de cette formule, en observant dans le piézomètre les grandeurs β et β_s , et en calculant β par la formule (39). Il a trouvé que les valeurs observées concordent remarquablement avec les valeurs calculées, comme le montrent les nombres suivants ($t = 25^\circ$) :

Substance	β_s observé	β observé	β calculé
Alcool	945.10^{-7}	1124.10^{-7}	1120.10^{-7}
Sulfure de carbone . . .	627.10^{-7}	952.10^{-7}	960.10^{-7}
Chloroforme	707.10^{-7}	1035.10^{-7}	1051.10^{-7}

La formule (38) montre que, si un corps se dilate ($\alpha > 0$) quand on l'échauffe, il s'échauffe ($\theta > 0$) quand on le comprime ; si, au contraire, le corps se contracte ($\alpha < 0$) quand on l'échauffe, il se refroidit ($\theta < 0$) quand on le comprime.

JOULE a vérifié la formule (38) pour l'eau et le blanc de baleine et a constaté effectivement un refroidissement de l'eau dans sa compression, quand $t < 4^\circ$. La substance étudiée était placée dans un vase en cuivre, communiquant avec un cylindre muni d'un piston, sur lequel on posait des poids ; les variations de température étaient mesurées au moyen d'un élément thermoélectrique placé à l'intérieur du vase. Sans entrer dans plus de détails, nous donnerons les résultats d'observation et en même temps les valeurs calculées pour l'eau, à l'aide de la formule (38), d'abord par JOULE lui-même et ensuite par WÜLLNER (*Lehrbuch*, 5^e éd., Partie II, page 599, 1896). Dans les tableaux suivants, p désigne l'accroissement de la pression en kilogrammes par centimètre carré, t la température initiale.

Eau.

p	t_0	θ observé	θ calculé (JOULE)	θ calculé (WÜLLNER)
26,19	1 ^o ,20	— 0 ^o ,0083	— 0 ^o ,0071	— 0 ^o ,0069
26,19	5 ^o ,00	+ 0 ^o ,0044	+ 0 ^o ,0027	+ 0 ^o ,0025
26,19	11 ^o ,69	0 ^o ,0205	0 ^o ,0197	0 ^o ,0193
26,19	18 ^o ,38	0 ^o ,0314	0 ^o ,0340	0 ^o ,0363
26,19	30 ^o ,00	0 ^o ,0544	0 ^o ,0563	0 ^o ,0547
16,17	31 ^o ,37	0 ^o ,0394	0 ^o ,0353	0 ^o ,0344
16,17	40 ^o ,40	0 ^o ,0450	0 ^o ,0476	0 ^o ,0434

Blanc de baleine.

p		θ observé	θ calculé
8,19	16°,00	0°,0792	0°,0886
16,17	17° 27	0°,1686	0°,1758
29,17	16°,27	0°,2663	0°,2837

Après JOULE, des déterminations expérimentales de la grandeur θ ont été effectuées par CREELMANN, et CROCKET (1884) et ensuite par BURTON et MARSHALL (1891). W. SCHMIDT (1905) a mesuré la compressibilité adiabatique de divers liquides par une méthode acoustique très intéressante.

9. Déformation des fils et des tiges. — Supposons qu'un fil soit fixé par l'une de ses extrémités et que sur l'autre agisse un effort de traction p . Une variation de l'effort p produit une variation de la température, qui peut être déterminée théoriquement. Soit l la longueur d'une partie du fil, dont la masse est égale à 1; prenons l et p pour variables indépendantes déterminant l'état du fil. Pour augmenter l de la quantité dl , il faut produire le travail pdl contre les efforts intérieurs du fil; comme résultat de ce travail, on obtient un accroissement de l'énergie de déformation du fil. On a, par suite,

$$(40, a) \quad dQ = dU - A p dl.$$

Ecrivons dQ sous la forme

$$(40, b) \quad dQ = c_p' dl + h dp,$$

où c_p' est la capacité calorifique sous effort constant. Les deux expressions de dQ donnent

$$c_p' = \frac{\partial U}{\partial l} - A p \frac{\partial l}{\partial l}, \quad h = \frac{\partial U}{\partial p} - A p \frac{\partial l}{\partial p}.$$

On en déduit

$$(40, c) \quad \frac{\partial c_p'}{\partial p} - \frac{\partial h}{\partial l} = -A \frac{\partial l}{\partial p}.$$

Le second principe donne

$$\frac{\partial \left(\frac{c_p'}{T} \right)}{\partial p} = \frac{\partial \left(\frac{h}{T} \right)}{\partial l},$$

d'où

$$(40, d) \quad \frac{\partial c_p'}{\partial p} - \frac{\partial h}{\partial l} = -\frac{h}{T}.$$

De (40, c) et (40, d) on tire

$$(40, e) \quad h = AT \left(\frac{\partial l}{\partial l} \right)_p;$$

par suite (40, b) donne

$$(41) \quad dQ = c_p' dt + \Lambda T \frac{\partial l}{\partial t} dp.$$

Si nous portons (40, c) dans (40, e), nous obtenons

$$(41, a) \quad \frac{\partial c_p'}{\partial p} = \Lambda T \frac{\partial^2 l}{\partial t^2}.$$

Désignons le coefficient de dilatation *linéaire* sous effort constant p par η , nous avons

$$(41, b) \quad \left(\frac{\partial l}{\partial t} \right)_p = \eta l_0,$$

et par conséquent, d'après (41, a)

$$(41, c) \quad \left(\frac{\partial c_p'}{\partial p} \right)_t = \Lambda T l_0 \left(\frac{\partial \eta}{\partial t} \right)_p.$$

La longueur l est une fonction de t et de p , et on a

$$(41, d) \quad dl = l_0 \left(\eta dt + \frac{1}{E} dp \right),$$

où E est le module de YOUNG (Tome I). Nous avons évidemment

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial p} \right)_t = \left(\frac{\partial \frac{1}{E}}{\partial t} \right)_p,$$

ou

$$(41, e) \quad \left(\frac{\partial E}{\partial t} \right)_p = -E^2 \left(\frac{\partial \eta}{\partial p} \right)_t.$$

Les formules (41, c) et (41, e) ont été établies pour la première fois par BENTON (1903). La première de ces relations exprime que :

Si le coefficient de dilatation linéaire du fil sous tension constante augmente (diminue), quand la température s'élève, la capacité calorifique c_p' (à tension constante) devient plus grande (plus petite), lorsque l'effort de tension s'accroît isothermiquement.

La relation (41, e) nous donne la proposition suivante :

Si le coefficient de dilatation linéaire, dans l'accroissement isothermique de l'effort de tension, augmente (diminue), le module de YOUNG E devient plus petit (plus grand), quand la température s'élève. Puisque, pour presque tous les métaux, E devient plus petit, lorsque la température s'élève, il en résulte que le coefficient de dilatation linéaire d'un fil métallique tendu est plus grand que celui du fil non tendu. Ceci s'était déjà trouvé confirmé par les expériences de DALLANDER (1872). R. WAGNER (1907) a trouvé que, pour une tige de caoutchouc,

ϵ devient *plus grand*, quand la température s'élève, et η très sensiblement *plus petit*, lorsque l'effort de tension augmente.

La variation avec la tension de la chaleur spécifique c_p' , donnée par (41, c), est très petite. Pour le *cuivre*, BENTON a trouvé par le calcul $\Delta c_p' = 2,89.10^{-6}$, lorsque $\Delta p = 1^{\text{er}}$ par mmq. Une telle variation $\Delta c_p'$ ne peut être mesurée.

Dans la dilatation *adiabatique*, nous avons, d'après (41),

$$(41, f) \quad c_p' dt + AT \frac{\partial l}{\partial t} dp = 0,$$

ou, à cause de (41, b),

$$(41, g) \quad c_p' dt + AT l_0 \alpha dp = 0,$$

En considérant c_p' et η comme des grandeurs constantes, nous tirons de (41, a) la très petite variation $\theta = \Delta t$ de la température, dans le cas où p augmente brusquement de P kilogrammes :

$$(42) \quad \theta = - \frac{AT \eta l_0}{c_p'} P.$$

Cette formule est entièrement analogue à la formule (38), page 579. Le signe de la grandeur θ dépend de celui de η . La formule montre que, *si le fil s'allonge quand on l'échauffe, il se refroidit dans sa dilatation; s'il se contracte quand on l'échauffe, il s'échauffe dans sa dilatation*.

Un ruban de caoutchouc déjà allongé se raccourcit quand on l'échauffe, et il s'échauffe effectivement quand on augmente brusquement sa dilatation.

Des déterminations expérimentales de la grandeur θ ont été effectuées pour la première fois par JOULE (1859), mais elles ne possédaient pas une grande précision et ont donné des résultats s'accordant mal avec la formule (42). Des expériences plus précises ont été faites par EDLUND (1865), suivant la méthode décrite à la page 431, et à l'aide de l'appareil représenté par la figure 136. Les nombres qu'il a obtenus ne concordent pas non plus, comme le montre le tableau suivant, avec ceux calculés par la formule (42) :

Substance	θ observé	θ calculé
Argent	— 0°,325	— 0°,524
Cuivre	— 0°,239	— 0°,360
Laiton	— 0°,237	— 0°,374
Acier	— 0°,328	— 0°,629

VERDET et SAINT-ROBERT pensaient que l'une des raisons de cette discordance réside dans ce que le coefficient de dilatation η d'un fil tendu, n'est pas égal au coefficient de dilatation d'un fil non tendu, déterminé par les observations et porté dans le calcul à la place de η ; mais, les expériences de DAILLANDER ont montré que, bien que η dépende effectivement de p , l'in-

roduction de la correction correspondante ne fait qu'encore aggraver la différence entre les observations d'EDLUND et la théorie. Cette discordance a d'ailleurs disparu complètement, lorsque HAGA (1882) a déterminé toutes les grandeurs entrant dans la formule (42), pour le même fil soumis à une dilatation linéaire. Voici les nombres trouvés par cet auteur :

Substance	θ observé	θ calculé
Fil d'acier	— 0°, 1076	— 0°, 1047
Fil de palladium	— 0°, 1405	— 0°, 1422

On peut considérer la concordance comme parfaite. Des mesures analogues ont été effectuées par ANDERSSON (1898), WACHSMUTH (1888-1904), BELL (1905), R. WAGNER (1907) et d'autres encore.

WAGNER a trouvé qu'une tige d'iodure d'argent, qui possède un coefficient de dilatation négatif, s'échauffe par extension; elle se comporte donc exactement comme une tige de caoutchouc déjà tendue. De nouvelles recherches théoriques sur les actions thermiques, non seulement dans la dilatation longitudinale des tiges, mais aussi dans la *torsion* et la *flexion* ont été faites récemment par WACHSMUTH, SLOTE (1908) et, notamment sous une forme très générale, par BRILLOUIN (1909). SLOTE a constaté que la *torsion* produit un refroidissement; pour une tige cylindrique de fer de 1 mètre de longueur et de 3^{mm},6 de diamètre, ce refroidissement atteint 0°,0039 dans une torsion de 90°.

Toutes les formules thermodynamiques que nous avons établies ne s'appliquent évidemment qu'à des déformations réversibles, dans lesquelles la limite d'élasticité n'est pas dépassée. Aussi bien dans une dilatation que dans une compression, on constate que lorsque la limite d'élasticité est franchie, il se produit subitement un *échauffement* très intense de la tige. DINNIK (1908) a déterminé la limite d'élasticité pour différentes tiges métalliques, en les soumettant à l'action d'un poids graduellement croissant et en mesurant leur température avec un thermocélément; le refroidissement initial se transformait d'une manière soudaine en un échauffement de grande intensité. La limite d'élasticité ainsi déterminée est tout à fait identique à celle obtenue de la manière habituelle (appareil du PRINCE GAGARINE, Tome I).

10. Dissociation des gaz. — La Thermodynamique donne la possibilité de développer la théorie de toute une série de phénomènes, dans lesquels les échanges de chaleur jouent un rôle prépondérant. Tels sont les réactions chimiques, les phénomènes de dissolution, etc. Nous étudierons dans les chapitres suivants l'application de la Thermodynamique aux phénomènes où les corps passent d'un état d'agrégation à un autre, ainsi qu'aux phénomènes qui ont lieu au contact des corps qui se trouvent dans des états différents; tels sont entre autres les phénomènes de dissociation, dans lesquels la substance primitive et les parties constituantes, qui sont les produits de sa décomposition, ne se trouvent pas toutes à l'état gazeux.

Nous allons actuellement considérer la dissociation d'un gaz, dans le cas où les produits de la décomposition sont également des gaz. La théorie qui va être exposée est due à GIBBS.

Une idée générale du phénomène de la dissociation des gaz a été donnée dans le Tome I.

Supposons que, dans un certain volume V , se trouve un gaz partiellement dissocié en ses parties constituantes, autrement dit un mélange de plusieurs gaz. Dans ce mélange, nous ne distinguerons pas expressément le gaz non dissocié des gaz obtenus dans la dissociation. Toutes les parties constituantes du mélange se trouvent distribuées dans le volume V ; désignons la pression générale par p , les pressions partielles (Tome I) par p_i ($i = 1, 2, 3, \dots$), et soit T la température absolue. Soit n_i le nombre de molécules-grammes (Tome I) de l'un des gaz, ω_i le poids moléculaire de ce gaz, qui est proportionnel à la densité δ_i ; par définition, ω_i est le poids de la molécule-gramme et, par suite, $n_i \omega_i$ est le poids du gaz considéré. Comme le poids moléculaire est proportionnel au poids de la molécule, n_i peut servir à mesurer le nombre des molécules du gaz; soit

$$(43, a) \quad \sum n_i = N.$$

Nous avons, pour l'unité de poids du gaz, $p_i V = R_i T$; pour la quantité en poids actuelle $\omega_i n_i$, nous obtenons $p_i V = R_i \omega_i n_i T$; mais R_i est inversement proportionnel à la densité δ_i (Tome I) et par suite aussi au poids moléculaire; $R_i \omega_i$ est donc une grandeur, qui est la même pour tous les gaz; posons $R_i \omega_i = H$ et nous avons alors

$$(43, b) \quad p_i = n_i H \frac{T}{V}.$$

Prenons la somme pour tous les gaz, nous obtenons

$$(43, c) \quad p = N H \frac{T}{V}.$$

Les quantités relatives des différents gaz sont déterminées par les grandeurs

$$(43, d) \quad h_i = \frac{n_i}{N} = \frac{n_i}{\sum n_i}.$$

Désignons par v_i le volume d'une molécule-gramme de gaz, de sorte que l'on a, voir (43, c),

$$(43, e) \quad v_i = \frac{V}{n_i} = \frac{V}{N h_i} = \frac{H T}{p h_i}.$$

Les formules (43, b, c, d) donnent

$$(43, f) \quad p_i = p h_i.$$

Soient en outre U_i , S_i et Φ_i l'énergie, l'entropie et le potentiel thermody-

namique d'une molécule-gramme de l'un des gaz. GIBBS a démontré, comme on l'a déjà mentionné à la page 560, que l'entropie S d'un mélange de gaz est égale à la somme des entropies de ses parties constituantes. L'énergie U est évidemment égale à la somme des énergies des parties constituantes, de sorte qu'on peut écrire

$$(44, a) \quad U = \sum n_i U_i, \quad S = \sum n_i S_i.$$

Nous n'aborderons pas l'analyse critique de ces égalités fondamentales; on la trouvera dans les ouvrages cités à la fin de ce chapitre. Le potentiel thermodynamique du mélange est $\Phi = U - ST + pV$.

La formule (43, c) donne $pV = HTN = HT \sum n_i = \sum n_i HT$. On a donc

$$(45) \quad \Phi = \sum n_i (U_i - TS_i + HT).$$

L'accroissement de l'énergie U_i est proportionnel à l'accroissement de la température absolue T ; nous pouvons par suite poser

$$(46) \quad U_i = c_i T + a_i.$$

Dans cette formule, c_i est la capacité calorifique d'une molécule-gramme de gaz sous volume constant. Nous obtenons l'entropie S de la manière suivante

$$(46, a) \quad dS_i = \frac{dQ_i}{T} = \frac{dU_i + p_i dv_i}{T} = c_i \frac{dT}{T} + \frac{p_i dv_i}{T}.$$

On peut transformer le second membre de cette égalité; (43, e) et (43, f) donnent

$$v_i = \frac{HT}{ph_i}, \quad \frac{p_i}{T} = \frac{ph_i}{HT} H,$$

et par suite

$$\frac{p_i dv_i}{T} = H d \log \frac{HT}{ph_i} = H d \log \frac{T}{p} - H d \log h_i + H d \log H.$$

Portons cette valeur dans (46, a) et nous avons

$$(47) \quad S_i = c_i \log T + H \log \frac{T}{p} - H \log h_i + k_i,$$

où k_i est la constante d'intégration, dans laquelle est confondue la constante $H \log H$. En introduisant l'expression (47) dans (44, a), nous obtenons, pour l'entropie S d'un mélange de plusieurs gaz,

$$(47, a) \quad S = \sum n_i \left(c_i \log T + H \log \frac{T}{p} + k_i \right),$$

ou

$$(47, b) \quad S = \sum n_i \left(c_i \log T + H \log \frac{T}{p_i} + k_i \right),$$

p_i étant la pression partielle de l'un des gaz.

En portant (46) et (47) dans (45), nous avons

$$(48, a) \quad \Phi = \sum n_i B_i + HT \sum n_i \log h_i,$$

où

$$(48, b) \quad B_i = c_i T (1 - \log T) + a_i - HT \log \frac{T}{p} - h_i T + HT.$$

La grandeur B_i est indépendante de n_i , tandis que $h_i = n_i : N$.

La condition d'équilibre est $d\Phi = 0$, quand l'état du mélange éprouve, T et p restant constants, une variation infiniment petite possible, c'est-à-dire une variation du degré de dissociation ou une variation des grandeurs n_i . Nous avons donc, comme condition de l'équilibre du mélange,

$$(49, a) \quad \Delta\Phi = \sum_i \frac{\partial\Phi}{\partial n_i} \Delta n_i = 0;$$

mais on a

$$\frac{\partial(n_i \log h_i)}{\partial n_i} = \log h_i + \frac{n_i}{h_i} \frac{\partial h_i}{\partial n_i} = \log h_i + \frac{n_i}{h_i N} = \log h_i + 1,$$

et par suite (49, a) donne

$$(49, b) \quad \sum B_i \Delta n_i + HT \sum (\log h_i + 1) \Delta n_i = 0.$$

Les grandeurs Δn_i ne peuvent être arbitraires; elles doivent être proportionnelles aux plus petits nombres de molécules, qui se décomposent ou se forment simultanément; désignons ces nombres par ν_i et, pour plus de clarté, donnons des exemples. Supposons que III se décompose; la dissociation s'effectue suivant la formule $2\text{III} = \text{II}^2 + \text{I}^2$; nous avons alors pour III , II^2 et I^2 respectivement les valeurs $\nu_1 = -2$, $\nu_2 = 1$, $\nu_3 = 1$; si nous introduisons la grandeur

$$(50) \quad \sum \nu_i = \nu,$$

nous avons, dans le cas considéré, $\nu = 0$. La dissociation de Az^2O^4 s'effectue suivant la formule $\text{Az}^2\text{O}^4 = 2\text{AzO}^2$; on a par suite $\nu_1 = -1$, $\nu_2 = 2$, et $\nu = 1$. Considérons encore la dissociation $\text{PCl}^3 = \text{PCl}^2 + \text{Cl}^2$; dans ce cas, $\nu_1 = -1$, $\nu_2 = 1$, $\nu_3 = 1$ et $\nu = 1$. Il est clair qu'au moins un des nombres ν_i doit être négatif, car le nombre des molécules de l'un des gaz au moins doit diminuer. Il est visible, d'après les exemples donnés, que le nombre total des molécules peut aussi ne pas changer; on a alors $\nu = 0$. Introduisons ν_i à la place de Δn_i et portons (48, b) dans (49, b); nous obtenons

$$(51, a) \quad \left\{ \begin{aligned} & T(1 - \log T) \sum c_i \nu_i + \sum a_i \nu_i - T \sum h_i \nu_i + 2HT\nu - HT\nu \log \frac{T}{p} \\ & + HT \sum \nu_i \log h_i = 0. \end{aligned} \right.$$

namique d'une molécule-gramme de l'un des gaz. GIBBS a démontré, comme on l'a déjà mentionné à la page 560, que l'entropie S d'un mélange de gaz est égale à la somme des entropies de ses parties constituantes. L'énergie U est évidemment égale à la somme des énergies des parties constituantes, de sorte qu'on peut écrire

$$(44, a) \quad U = \sum n_i U_i, \quad S = \sum n_i S_i.$$

Nous n'aborderons pas l'analyse critique de ces égalités fondamentales; on la trouvera dans les ouvrages cités à la fin de ce chapitre. Le potentiel thermodynamique du mélange est $\Phi = U - ST + pV$.

La formule (43, c) donne $pV = HTN = HT \sum n_i = \sum n_i HT$. On a donc

$$(45) \quad \Phi = \sum n_i (U_i - TS_i + HT).$$

L'accroissement de l'énergie U_i est proportionnel à l'accroissement de la température absolue T ; nous pouvons par suite poser

$$(46) \quad U_i = c_i T + a_i.$$

Dans cette formule, c_i est la capacité calorifique d'une molécule-gramme de gaz sous volume constant. Nous obtenons l'entropie S de la manière suivante

$$(46, a) \quad dS_i = \frac{dQ_i}{T} = \frac{dU_i + p_i dv_i}{T} = c_i \frac{dT}{T} + \frac{p_i dv_i}{T}.$$

On peut transformer le second membre de cette égalité; (43, e) et (43, f) donnent

$$v_i = \frac{HT}{ph_i}, \quad \frac{p_i}{T} = \frac{ph_i}{HT} H,$$

et par suite

$$\frac{p_i dv_i}{T} = H d \log \frac{HT}{ph_i} = H d \log \frac{T}{p} - H d \log h_i + H d \log H.$$

Portons cette valeur dans (46, a) et nous avons

$$(47) \quad S_i = c_i \log T + H \log \frac{T}{p} - H \log h_i + k_i,$$

où k_i est la constante d'intégration, dans laquelle est confondue la constante $H \log H$. En introduisant l'expression (47) dans (44, a), nous obtenons, pour l'entropie S d'un mélange de plusieurs gaz,

$$(47, a) \quad S = \sum n_i \left(c_i \log T + H \log \frac{T}{ph_i} + k_i \right),$$

ou

$$(47, b) \quad S = \sum n_i \left(c_i \log T + H \log \frac{T}{p_i} + k_i \right),$$

p_i étant la pression partielle de l'un des gaz.

En portant (46) et (47) dans (45), nous avons

$$(48, a) \quad \Phi = \sum n_i B_i + HT \sum n_i \log h_i,$$

où

$$(48, b) \quad B_i = c_i T (1 - \log T) + a_i - HT \log \frac{T}{p} - h_i T + HT.$$

La grandeur B_i est indépendante de n_i , tandis que $h_i = n_i : N$.

La condition d'équilibre est $d\Phi = 0$, quand l'état du mélange éprouve, T et p restant constants, une variation infiniment petite possible, c'est-à-dire une variation du degré de dissociation ou une variation des grandeurs n_i . Nous avons donc, comme condition de l'équilibre du mélange,

$$(49, a) \quad \Delta\Phi = \sum_i \frac{\partial\Phi}{\partial n_i} \Delta n_i = 0;$$

mais on a

$$\frac{\partial(n_i \log h_i)}{\partial n_i} = \log h_i + \frac{n_i}{h_i} \frac{\partial h_i}{\partial n_i} = \log h_i + \frac{n_i}{h_i N} = \log h_i + 1,$$

et par suite (49, a) donne

$$(49, b) \quad \sum B_i \Delta n_i + HT \sum (\log h_i + 1) \Delta n_i = 0.$$

Les grandeurs Δn_i ne peuvent être arbitraires; elles doivent être proportionnelles aux plus petits nombres de molécules, qui se décomposent ou se forment simultanément; désignons ces nombres par ν_i et, pour plus de clarté, donnons des exemples. Supposons que III se décompose; la dissociation s'effectue suivant la formule $2\text{III} = \text{II}^2 + \text{I}^2$; nous avons alors pour III , II^2 et I^2 respectivement les valeurs $\nu_1 = -2$, $\nu_2 = 1$, $\nu_3 = 1$; si nous introduisons la grandeur

$$(50) \quad \sum \nu_i = \nu,$$

nous avons, dans le cas considéré, $\nu = 0$. La dissociation de Az^2O^4 s'effectue suivant la formule $\text{Az}^2\text{O}^4 = 2\text{AzO}^2$; on a par suite $\nu_1 = -1$, $\nu_2 = 2$, et $\nu = 1$. Considérons encore la dissociation $\text{PCl}^3 = \text{PCl}^3 + \text{Cl}^2$; dans ce cas, $\nu_1 = -1$, $\nu_2 = 1$, $\nu_3 = 1$ et $\nu = 1$. Il est clair qu'au moins un des nombres ν_i doit être négatif, car le nombre des molécules de l'un des gaz au moins doit diminuer. Il est visible, d'après les exemples donnés, que le nombre total des molécules peut aussi ne pas changer; on a alors $\nu = 0$. Introduisons ν_i à la place de Δn_i et portons (48, b) dans (49, b); nous obtenons

$$(51, a) \quad \left\{ \begin{aligned} & T(1 - \log T) \sum c_i \nu_i + \sum a_i \nu_i - T \sum k_i \nu_i + 2HT\nu - HT\nu \log \frac{T}{p} \\ & + HT \sum \nu_i \log h_i = 0. \end{aligned} \right.$$

D'après la loi de JOULE et de KOPF (page 258), la somme des capacités calorifiques des gaz est la même avant et après leur décomposition ou leur combinaison ; il en résulte que $\sum c_i \nu_i = 0$, de sorte que le premier terme dans (51, a) disparaît. Introduisons maintenant trois nouvelles constantes k , a et B , définies par les égalités

$$(51, b) \quad \sum \nu_i k_i = H \log k,$$

$$(51, c) \quad \sum \nu_i a_i = -H \log a,$$

$$(51, d) \quad 2\nu = \log \frac{k}{B}.$$

Divisons en outre le premier membre de (51, a) par HT , et nous avons

$$\sum \nu_i \log h_i = \log k - \log B + \nu \log \frac{T}{p} + \frac{1}{T} \log a,$$

c'est-à-dire

$$(52) \quad h_1^{\nu_1} h_2^{\nu_2} h_3^{\nu_3} \dots = BaT \left(\frac{T}{p} \right)^\nu.$$

C'est la loi célèbre de GIBBS, qui exprime les conditions d'équilibre d'un milieu gazeux, dans lequel a lieu une dissociation.

Lorsque $\nu = \sum \nu_i = 0$, on a

$$(53) \quad h_1^{\nu_1} h_2^{\nu_2} h_3^{\nu_3} \dots = BaT.$$

D'après la formule (43, d), on peut aussi écrire dans ce cas

$$(54) \quad n_1^{\nu_1} n_2^{\nu_2} n_3^{\nu_3} \dots = BaT.$$

Quand $\nu = 0$, le produit du premier membre est indépendant de la pression.

La grandeur a , qui entre dans les relations précédentes, a une signification simple. Soit L la chaleur de dissociation absorbée dans la décomposition de ν_1 molécules-grammes de substance. Lorsqu'il n'y a pas de travail extérieur, nous avons

$$L = \sum \Delta U_i = \sum (c_i T + a_i) \nu_i = \sum a_i \nu_i = -H \log a,$$

puisque $\sum c_i \nu_i = 0$; par suite

$$(55) \quad \log a = -\frac{L}{H};$$

Autrement dit, $\log a$ est proportionnel à la chaleur de dissociation. Quand la grandeur a a été déterminée expérimentalement, (55) permet de calculer la chaleur de dissociation L .

Supposons que la substance, à laquelle ν_i se rapporte, se décompose, c'est-à-dire que ν_i soit négatif. Il faut ici considérer deux cas :

I. $\nu = 0$. — Nous avons alors la relation (54) qui, lorsque $L > 0$ et par suite $a < 1$, donne, pour le produit du premier membre, la valeur zéro quand $T = 0$. L'une des grandeurs n_2, n_3, \dots est par suite égale à zéro, c'est-à-dire que toutes ces grandeurs sont nulles, toutes les substances devant se former dans la dissociation ; pour $T = 0$, la substance n'est donc pas du tout dissociée. Quand T croît, n_2, n_3, \dots augmentent aussi ; pour $T = \infty$, le produit du premier membre atteint la valeur limite B. La dissociation n'atteint donc jamais sa valeur limite. Quand $L < 0$ et $a > 1$, on a, pour $T = 0$, la valeur $n_1 = 0$ (ν_1 est négatif) ; la dissociation est complète ; pour $T = \infty$, la dissociation atteint son minimum, mais elle n'est pas nulle. Par suite :

Lorsque $\nu = 0$, la dissociation est indépendante de p . Si $L > 0$, la dissociation est nulle pour $T = 0$ et atteint son maximum pour $T = \infty$, mais elle n'est pas complète. Si $L < 0$, la dissociation est complète pour $T = 0$ et elle atteint son minimum pour $T = \infty$, mais n'est pas nulle.

Considérons, par exemple, la dissociation de l'acide iodhydrique, pour lequel (voir plus haut) $2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$, $\nu_1 = -2$, $\nu_2 = 1$, $\nu_3 = 1$, $\nu = 0$; la relation (54) donne

$$(56) \quad \frac{n_2 n_3}{n_1^2} = B a^{\frac{1}{T}}.$$

Les expériences de LEMOINE ont confirmé le fait que la dissociation de cette substance est indépendante de la pression. PLANCK a calculé que, pour $T = \infty$, 29 % restent non décomposés. Il a trouvé en outre, à l'aide de la relation (55), que, dans la décomposition de deux ($\nu_1 = -2$) molécules-grammes de HI, 2650 petites calories sont absorbées. On obtient, en général, une concordance complète avec la théorie. La relation (56) donne les quantités relatives de HI, H_2 et I_2 , contenues à différentes températures dans le mélange.

II. $\nu > 0$. — La relation (53) montre que la dissociation dépend de p . Si $L > 0$, c'est-à-dire $a < 1$, nous avons $n_2 = n_3 = \dots = 0$ pour $T = 0$, et $n_1 = 0$ pour $T = \infty$. Si $L < 0$, c'est-à-dire $a > 1$, nous obtenons $n_1 = 0$ pour $T = 0$ et pour $T = \infty$, et un minimum de dissociation pour une certaine valeur intermédiaire de T ; par conséquent :

Lorsque $\nu > 0$, la dissociation diminue quand la pression croît. Si $L > 0$, la dissociation est nulle pour $T = 0$ et complète pour $T = \infty$. Si $L < 0$, la dissociation est complète pour $T = 0$ et $T = \infty$; elle atteint son minimum pour une certaine valeur intermédiaire de T .

Comme exemples, dans lesquels on a $\nu > 0$ et $L > 0$, on peut citer les dissociations $\text{Az}_2\text{O}^4 = 2\text{AzO}^2$ et $\text{I}^2 = 2\text{I}$, où $\nu_1 = -1$, $\nu_2 = 2$, $\nu = 1$. Dans ce cas, (52) donne

$$(57) \quad \frac{h_2^2}{h_1} = \frac{n_2^2}{n_1(n_1 + n_2)} = B \frac{T}{p} a^{\frac{1}{T}}.$$

Les tableaux du Tome I, Chap. VI, § 9 confirment la décroissance de la dissociation, quand la pression p augmente et quand la température croît. La relation (57) a été établie de diverses manières par BOLTZMANN, JÄGER, etc

Calculons maintenant la densité D du mélange et comparons-la à la densité δ du gaz non dissocié, en supposant que nous ayons affaire à Az^2O^4 , dont la densité est $\delta = 1,585$. Le nombre de molécules contenues dans le mélange peut être pris égal à $n_1 + n_2$; si, T et p restant *constants*, tout le gaz était dissocié, le nombre des molécules serait égal à $2n_1 + n_2$. Il en résulte que l'on a $D : \delta = (2n_1 + n_2) : (n_1 + n_2)$ ou $D : \delta = (2p_1 + p_2) : (p_1 + p_2) = (p + p_1) : p$, puisque, d'après la formule (43, b) les pressions p_i sont respectivement proportionnelles aux n_i . Pour la même raison, nous pouvons écrire, à la place de (57),

$$(58) \quad \frac{p_2}{p_1} = B' \frac{T}{p} a^{\frac{1}{T}}.$$

De la proportion écrite ci-dessus, nous tirons p_1 et ensuite $p_2 = p - p_1$:

$$p_1 = \frac{D - \delta}{\delta} p, \quad p_2 = \frac{2\delta - D}{\delta} p.$$

Portons ces valeurs dans (58), prenons les logarithmes et ajoutons $\log p$ au même constant, nous obtenons la relation suivante entre D et T :

$$(59) \quad \log \frac{(2\delta - D)^2}{D - \delta} = A + \frac{B}{T} + C \log T.$$

GIBBS a trouvé que la densité D observée satisfait très bien à cette égalité. et L. NATANSON ont déterminé la grandeur $k = c_p : c_v$ pour le gaz AzO^2 , se servant de la méthode de KUNDT (Tome I) et ils ont reconnu que k croît, quand la densité augmente, ce qui concorde avec l'hypothèse de la polymérisation de la molécule, lorsque la température diminue. POCHETTINO (399) a aussi étudié la dissociation de ce gaz. Pour la dissociation $H^2 = PCl^3 + Cl^2$, on a $v_1 = -1$, $v_2 = 1$, $v_3 = 1$, $v = 1$, et par suite la relation d'équilibre

$$(60) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{n_2 n_3}{n_1} = C \frac{T}{p} a^{\frac{1}{T}}, \\ \text{ou} \\ \frac{p_2 p_3}{p_1} = C' \frac{T}{p} a^{\frac{1}{T}}. \end{array} \right.$$

ont déterminé par la formule (55). GIBBS a trouvé aussi pour ce composé (et pour quelques autres) une concordance complète entre les densités trouvées à diverses températures et celles obtenues théoriquement.

1. Diffusion mutuelle des gaz. — Nous avons déjà indiqué à la page 560 qu'il se produit un accroissement de l'entropie dans la diffusion mutuelle des gaz. Nous pouvons maintenant facilement calculer la différence des entropies après et avant la diffusion. Nous avons, pour la grandeur S , les formules (47, a) ou (47, b). Avant la diffusion, chaque gaz est séparé des autres et se trouve sous la pression p ; nous obtenons par suite son

entropie, en faisant, dans le terme correspondant de la somme (47, b), $p_i = p$, ou, dans (47, a), $h_i = 1$. On a donc

$$(61) \quad S_0 = \sum n_i (c_i \log T + H \log \frac{T}{p} + k_i).$$

Retranchons (61) de (47, a), il vient

$$(62) \quad S - S_0 = - \sum n_i \log h_i.$$

C'est une grandeur positive, car tous les h_i , voir (43, d) sont de véritables fractions. La formule (62) ne peut évidemment se rapporter qu'à des gaz chimiquement différents, puisque, pour des gaz chimiquement identiques, nous avons $S = S_0$. Ainsi donc, *l'accroissement de l'entropie dans la diffusion est un signe de l'hétérogénéité chimique des gaz*. Cet accroissement est tout à fait indépendant de la nature des gaz, pourvu qu'ils soient de nature différente. PLANCK en a conclu ingénieusement que la DIFFÉRENCE CHIMIQUE de deux gaz ne peut être représentée comme une grandeur variant d'une manière continue et décroissant jusqu'à zéro. C'est une grandeur variant d'une manière discontinue, tandis que les différences physiques entre des corps différents peuvent toujours être représentées par des fonctions continues. *Ceci constitue une différence profonde entre les propriétés physiques et les propriétés chimiques d'une substance*.

SCHILLER (1904), dans un travail intéressant, a tenté une réfutation de ces conclusions ; on doit donc encore considérer la question comme ouverte. Une théorie générale très approfondie de la diffusion, développée par voie thermodynamique, est due à LANGEVIN (1905).

12. La pression de l'énergie rayonnante et la loi de Stefan. — Parmi les applications les plus intéressantes qui ont été faites de la Thermodynamique aux phénomènes que nous avons déjà étudiés, il faut mentionner celle qui est relative à l'énergie rayonnante. Les travaux de BARTOLI (1876), BOLTZMANN (1884), GALITZINE (1892), WIEN (1894) et PLANCK (1897) sont ici fondamentaux. De nombreuses questions de natures diverses ont été abordées dans ces recherches. BARTOLI a déduit le premier, de considérations thermodynamiques, l'existence d'une pression des radiations (Tome II) ; il a montré qu'au moyen des radiations, il était possible de transporter de la chaleur d'un corps plus froid sur un corps plus chaud ; la possibilité d'un tel transport implique que les radiations exercent un effort de pression sur toute surface qui s'oppose à leur libre progression. Huit ans plus tard, BOLTZMANN a fait voir que la loi de STEFAN (Tome II) peut s'établir au moyen du second principe de la Thermodynamique, conformément à l'idée introduite par BARTOLI, si on admet que la grandeur de la pression exercée par les radiations possède la valeur que lui donne la théorie électromagnétique de la lumière de MAXWELL ; d'autres manières de déterminer cette pression ont été indiquées par LARMOR et plus récemment par E. et F. COSSERAT (1909). La démonstration de BOLTZMANN a été complétée par GALITZINE et WIEN ; mais ce dernier a été beaucoup plus loin encore, en établissant les lois du rayonnement que nous avons fait con-

naître dans le Tome II sous le nom de lois de WIEN. Enfin PLANCK, dans une longue série de recherches approfondies, a élargi d'une manière très importante la théorie des phénomènes de rayonnement. Nous nous bornerons actuellement aux premiers éléments de cette théorie et nous nous occuperons simplement de la *pression des radiations* et de l'établissement de la loi de STEFAN.

Soit un espace vide, rempli seulement par l'éther, dont le volume v est limité par des parois épaisses et dont la température absolue est T . On peut imaginer qu'à l'intérieur de cet espace existent les états de rayonnement les plus différents, ne présentant ni la même direction des rayons, ni les mêmes directions de vibration, ni la même composition de longueurs d'onde λ . Ces états de rayonnement *imaginables* sont caractérisés par leur degré d'*organisation* ou d'*inorganisation* dans l'espace v . Nous aurions, par exemple, un rayonnement parfaitement organisé, si l'espace v ne contenait que des ondes stationnaires; le rayonnement posséderait ainsi un haut degré d'organisation, s'il y avait partout le même nombre de vibrations, par suite la même longueur d'onde λ , c'est-à-dire si le rayonnement était parfaitement monochromatique.

Dans le mouvement d'un très grand nombre de molécules, le mouvement complètement inorganisé est, comme nous l'avons vu, *le plus probable*; il correspond au mouvement calorifique, et tout autre mouvement moins inorganisé a une *tendance* à se transformer dans le mouvement complètement inorganisé qui constitue la chaleur; cette tendance vers l'état le plus probable n'est précisément pas autre chose que la tendance vers l'état d'entropie maximum.

Il y a analogie complète avec l'état de rayonnement que nous considérons actuellement dans l'espace v . Chaque état possède un certain coefficient de probabilité et un certain degré d'organisation. L'état de rayonnement complètement inorganisé possède le coefficient de probabilité le plus élevé. *Il existe donc un état de rayonnement bien défini, qui s'établit de lui-même dans l'espace v .* Il est complètement inorganisé; toutes les directions dans l'espace jouent le même rôle, c'est-à-dire que toutes les directions de propagation possibles et toutes les directions de vibrations possibles se présentent avec une égale fréquence. On peut définir une grandeur, l'*entropie du rayonnement*, qui, dans cet état spécial de rayonnement, atteint son *maximum*. L'*énergie rayonnante*, contenue dans l'unité de volume, est une fonction de la température T que nous désignerons par $\psi(T)$. Toutes les longueurs d'onde λ sont contenues dans ce rayonnement; mais l'énergie $\psi(T)$ est distribuée d'une manière tout à fait déterminée entre l'infinité des rayonnements monochromatiques. La loi de cette distribution n'est autre que la loi du rayonnement du corps *absolument noir* considéré dans le Tome II.

Nous allons montrer maintenant que le rayonnement doit exercer une *pression* sur les parois de l'espace v . Soit v le volume intérieur d'un cylindre, que nous supposons disposé verticalement. La surface intérieure de la paroi latérale de ce cylindre est regardée comme parfaitement réfléchissante. La base supérieure A est formée par un corps absolument noir dont la température est T_1 , la base inférieure D par un corps analogue de température T_2 et

$T_1 > T_2$. A l'intérieur du cylindre, se trouvent deux cloisons B et C parallèles aux bases, parfaitement réfléchissantes sur leurs deux faces, et qui, de même que la paroi latérale du cylindre, sont absolument impénétrables à la chaleur. Les cloisons B et C peuvent être enlevées latéralement, ou bien des ouvertures y sont pratiquées que l'on peut fermer ou ouvrir. L'autre cloison C peut être élevée ou abaissée dans le cylindre, comme un piston.

Supposons qu'au début B soit en place dans le cylindre, mais C enlevé, de sorte que tout l'espace v est rempli de B en D d'énergie rayonnante $\psi(T_2)$. Replaçons C tout à fait en bas du cylindre, enlevons B et élevons le piston C jusqu'à ce qu'il touche presque A. La quantité totale d'énergie remplissant le cylindre est alors absorbée par le corps noir A et se transforme en chaleur. Replaçons maintenant de nouveau B dans le cylindre et enlevons C; l'état initial est ainsi rétabli. Nous pouvons renouveler les opérations précédentes, placer C tout en bas du cylindre, enlever B et élever C, et faire absorber par le corps A une nouvelle quantité d'énergie qui se transforme en chaleur. Par de telles opérations successives, nous enlevons donc de la chaleur au corps froid D, pour la transporter sur le corps chaud A.

D'après le second principe de la Thermodynamique, un tel transport n'est possible que s'il est compensé par une transformation positive ayant lieu simultanément. La seule transformation de cette nature, possible dans les opérations précédentes, est un travail fourni dans l'élévation du piston C. Un tel travail *doit* donc avoir lieu et, par suite, le piston doit être soumis à une plus grande pression sur sa face supérieure que sur sa face inférieure. Il s'ensuit que *l'énergie rayonnante, qui se trouve des deux côtés du piston C, doit exercer sur celui-ci une pression, augmentant en même temps que la température.*

L'existence de la pression exercée par les radiations a été démontrée expérimentalement par les travaux de LEBÉDEFF et de NICHOLS et HULL, dont nous avons parlé dans le Tome II.

La théorie électromagnétique de la lumière de MAXWELL conduit à ce résultat que, dans l'incidence normale des rayons sur une surface noire, la pression doit être égale à $\psi(T)$, c'est-à-dire égale à l'énergie de l'unité de volume. Si la surface est parfaitement réfléchissante, la pression est deux fois plus grande. Lorsque l'état de rayonnement est complètement inorganisé, les radiations tombent, dans toutes les directions possibles, sur la surface. BOLZMANN a montré, par un calcul très simple (analogue au calcul de la pression d'un gaz fait par CLAUSIUS, voir Tome II), que la pression doit être dans ce cas égale à $\frac{1}{3} \psi(T)$.

Nous allons maintenant établir la loi de STEFAN, d'après laquelle le rayonnement intégral d'un corps absolument noir est proportionnel à la quatrième puissance de la température absolue. Nous avons vu que le rayonnement d'un corps noir est identique au rayonnement, qui s'établit de lui-même dans un espace clos de toutes parts où la densité d'énergie est $\psi(T)$; il faut donc démontrer que l'on a

$$(63) \quad \psi(T) = CT^4.$$

Considérons de nouveau un cylindre, dans lequel se trouve un piston mobile; soit v le volume compris entre le piston et le fond du cylindre, T la température absolue du rayonnement remplissant le cylindre, c'est-à-dire la température du corps absolument noir émettant exactement le même rayonnement. Si $\psi(T)$ est l'énergie rayonnante contenue dans l'unité de volume, l'énergie totale U contenue dans le volume v sera $U = \psi v$. Supposons qu'une variation d'état infiniment petite ait lieu, dans laquelle le volume v varie de dv par déplacement du piston; le travail dr , produit par la pression des radiations, est égal à $\frac{1}{3} \psi dv$, puisque, comme nous l'avons vu, la pression sur l'unité d'aire est égale à $\frac{1}{3} \psi$.

En mesurant la chaleur et l'énergie avec des unités *mécaniques*, nous avons donc

$$(64) \quad dQ = dU + dr = d(\psi v) + \frac{1}{3} \psi dv = v d\psi + \frac{4}{3} \psi dv.$$

L'énergie ψ est une fonction de la température T , qui est indépendante de v . Pour une dilatation *isothermique* de $v = v_1$ à $v = v_2$, nous obtenons

$$(65) \quad Q = \frac{4}{3} \psi (v_2 - v_1).$$

Dans un changement *adiabatique* où $dQ = 0$, nous avons

$$(66) \quad \begin{aligned} v d\psi + \frac{4}{3} \psi dv &= 0, \\ \frac{d\psi}{\psi} + \frac{4}{3} \frac{dv}{v} &= 0, \\ \psi v^{\frac{4}{3}} &= \text{const.} \end{aligned}$$

La pression de l'énergie rayonnante et le volume sont liés par cette remarquable équation, dans un changement d'état *adiabatique*.

D'après le second principe de la Thermodynamique, $dQ : T$ est la différentielle totale de l'entropie S ; on a

$$(67) \quad dS = \frac{dQ}{T} = \frac{v}{T} d\psi + \frac{4}{3} \frac{\psi}{T} dv,$$

et par suite

$$\begin{aligned} \frac{\partial \left(\frac{v}{T} \right)}{\partial v} &= \frac{\partial \left(\frac{\frac{4}{3} \psi}{T} \right)}{\partial \psi}, \\ \frac{1}{T} &= \frac{4}{3} \frac{1}{T} - \frac{4}{3} \frac{\psi}{T^2} \frac{dT}{d\psi}, \\ T &= 4 \psi \frac{dT}{d\psi}, \\ \frac{d\psi}{\psi} &= 4 \frac{dT}{T}, \end{aligned}$$

d'où, en intégrant,

$$(68) \quad \psi = CT^k,$$

C étant une constante. La loi du rayonnement de STEFAN est donc démontrée.

Portons (68) dans (66), nous obtenons, pour un *changement d'état adiabatique*,

$$(69) \quad Tv^{\frac{1}{3}} = \text{const.}$$

Les relations (66) et (69) rappellent immédiatement les équations

$$pv^k = \text{const.} \\ Tv^{k-1} = \text{const.},$$

relatives au changement d'état adiabatique d'un gaz, dans lequel on a $k = c_p : c_v$; dans (66) et (69), k est remplacé par $\frac{4}{3}$.

De (68), on tire $T = b\psi^{\frac{1}{k}}$, où $b = C^{-\frac{1}{k}}$ est une nouvelle constante; portons cette valeur dans (67), nous obtenons

$$dS = d \left(\frac{4}{3} \frac{v}{b} \psi^{\frac{3}{k}} \right) = d \left(\frac{4}{3} C v T^3 \right),$$

d'où, pour l'entropie du rayonnement,

$$(70) \quad S = \text{const.} + \frac{4}{3} \frac{v}{b} \psi^{\frac{3}{k}},$$

$$(71) \quad S = \text{const.} + \frac{4}{3} C v T^3.$$

MICHELSON (de Moscou), KOHL (1902), PELLAT (1903) et BUCKINGHAM (1904) ont donné également des démonstrations de ces formules et autres relations analogues.

BIBLIOGRAPHIE

1. — Gaz parfaits.

F. REECH. — *Théorie générale des effets dynamiques de la chaleur*, Paris 1854.

BAKKER. — *Zeitschr. phys. Chem.*, **14**, p. 671, 1894; **17**, p. 171, 1895; *Journ. de phys.*, (3), **7**, p. 152, 1898.

- CARRÉ. — *Journ. de phys.*, 1898, p. 718.
 PELIAT. — *Journ. de phys.*, 1899, p. 100.
 JOULE. — *Phil. Mag.*, (3), **26**, p. 369, 1845.
 REGNAULT. — *C. R.*, **36**, p. 680, 1853.
 HIRN. — *Théorie mécanique de la chaleur*, 2^e éd., **1**, p. 52.
 ZEUNER. — *Technische Thermodynamik*, Leipzig, 1887, **1**, p. 142.

2, 3. — Gaz réels et thermomètres à gaz.

- W. THOMSON et JOULE. — *Phil. Trans.*, **143**, p. 357, 1853; **144**, p. 321, 1854; **152**, p. 579, 1862.
 NATANSON. — *W. A.*, **31**, p. 502, 1887; **33**, p. 683, 1888.
 SCHILLER. — *Journ. de la Soc. russe phys.-chim.*, (en russe), **22**, p. 110, 1890; *W. A.*, **40**, p. 149, 1890.
 JOCHMANN. — *Schlönlechs Zeitschr. f. Math. u. Phys.*, **5**, pp. 106, 109, 1860.
 BOLTZMANN. — *W. A.*, **53**, p. 948, 1894.
 LEHFELD. — *Phil. Mag.*, (5), **45**, p. 363, 1898.
 CALLENDAR. — *Phil. Mag.*, (6), **5**, p. 48, 1903.
 LEDUC. — *C. R.*, **128**, p. 88, 1899.
 LOVE. — *Phil. Mag.*, (5), **48**, p. 106, 1899.
 BUCKINGHAM. — *Phil. Mag.*, (6), **6**, p. 518, 1903; **11**, p. 678, 1906; **15**, p. 526, 1908; *Bull. Bur. of Stand.*, **3**, p. 237, 1907.
 BEVAN. — *Camb. Proc.*, **12**, p. 127, 1903.
 ROSE-INNES. — *Phil. Mag.*, (5), **45**, p. 227, 1898; **50**, p. 251, 1900; (6), **2**, p. 130, 1901; **6**, p. 353, 1903; **15**, p. 301, 1908.
 WITKOWSKI. — *Rozprawy der Krakauer Akad.*, **35**, p. 247, 1898.
 OLSZEWSKI. — *Krakauer Protokolle*, 1901, p. 453; 1906, p. 972; *Zeitschr. f. komprim. u. fluess. Gase*, **10**, p. 60, 1907; *Annal. d. Phys.*, (4), **7**, p. 818, 1902; *Phil. Mag.*, (6), **3**, p. 535, 1902; **13**, p. 722, 1907.
 E. VOGEL. — *Ber. Münch. Akad.*, 1909, n° 1.
 KESTER. — *Phys. Zeitschr.*, **5**, p. 44, 1905; *Phys. Rev.*, **21**, p. 260, 1909.
 RUDGE. — *Phil. Mag.*, (6), **18**, p. 159, 1909.
 BRADLEY et HALE. — *Phys. Rev.*, **29**, p. 258, 1909.
 PORTER. — *Phil. Mag.*, (6), **11**, p. 554, 1906.
 DICKSON. — *Phil. Mag.*, (6), **15**, p. 126, 1908.
 DAN. BERTHELOT. — *Trav. et Mém. du Bur. des Poids et Mes.*, **13**, 1907.
 KAMERLINGH-ONNES. — *Communicat. from the Phys. Labor. of Leiden*, n°s 101, 102 b, 102 d, 1908.
 TRAVERS. — *Experimentelle Untersuchung von Gasen; Trad. all.* Braunschweig, 1905, p. 161.

4. — Tension superficielle.

- GIBBS. — *Thermodynamische Studien*, p. 258.
 VAN DER WAALS. — *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **13**, p. 657, 1894; *Thermodynamische der Capillarität*, Amsterdam, 1893.
 P. DUHEM. — *C. R.*, **102**, p. 1548, 1886; *Applications de la Thermodynamique aux phénomènes capillaires*, *Ann. Ec. Norm. Sup.* (2) **2**, p. 207, 1885; *Sur les corps hygrométriques*, *J. de Phys.* (2) **5**, 1886.
 R. v. HELMHOLTZ. — *W. A.*, **27**, p. 508, 1886.
 WARBURG. — *W. A.*, **28**, p. 394, 1886.

- STEFAN. — *W. A.*, **29**, p. 655, 1886.
 V. LANG. — *Wien. Ber.*, **99**, IIa, p. 809, 1891.
 EINSTEIN. — *D. A.*, **4**, p. 513, 1901.
 BAKKER. — *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **28**, p. 708, 1899.
 WHITTAKER. — *Proc. R. Soc.*, **31**, p. 21, 1908.
 KLEEMAN. — *Phil. Mag.*, (6), **18**, p. 39, 1909.
 LEWIS. — *Phil. Mag.*, (6), **15**, p. 799, 1908; **17**, p. 466, 1909.

6. — Capacité calorifique vraie.

- MACHE. — *Wien. Ber.*, **110**, p. 176, 1901.
 BARTOLI et STRACCIATI. — *Nuovo Cim.*, (3), **36**, p. 127, 1894.
 DIETERICI. — *W. A.*, **57**, p. 333, 1896.
 DUHEM. — *C. R.*, **143**, pp. 335, 371, 1906.
 LEWIS. — *J. Amer. chem. Soc.*, **29**, pp. 1165, 1516, 1907; *Ztschr. f. anorgan. Chemie*, **55**, p. 200, 1907.
 DÖRSING. — *Ann. de phys.*, (4), **25**, p. 227, 1908.

8. — Changement adiabatique d'état.

- DRECKER. — *W. A.*, **20**, p. 870, 1883.
 JOULE. — *Phil. Trans.*, **149**, p. 133, 1859; *Phil. Mag.*, (4), **15**, p. 17, 1858.
 CREELMANN et CROCKET. — *Proc. R. Soc. Edinb.*, **13**, p. 311, 1884.
 BURTON et MARSHALL. — *Proc. R. Soc.*, **50**, p. 130, 1891.
 W. SCHMIDT. — *Wien. Ber.*, **114**, IIa, p. 945, 1905.

9. — Déformation des fils et des tiges.

- JOULE. — *Phil. Trans.*, **149**, p. 91, 1859.
 EDLUND. — *Pogg. Ann.*, **126**, p. 539, 1865.
 DAHLANDER. — *Pogg. Ann.*, **145**, p. 147, 1872.
 R. WAGNER. — *Wien. Ber.*, **116**, p. 905, 1907.
 BELL. — *Phil. Mag.*, (6), **9**, p. 413, 1905.
 HAGA. — *W. A.*, **15**, p. 1, 1882.
 BENTON. — *Phys. Rev.*, **16**, p. 11, 1903.
 ANDERSSON. — *Diss.*, Upsala, 1898 (*Beiblätter*, **22**, p. 832, 1898).
 WACHSMUTH. — *Wien. Ber.*, **97**, p. 52, 1888; **98**, p. 1393, 1889; **111**, p. 1012, 1902; **112**, p. 578, 1903; *D. A.*, **11**, p. 146, 1903; **13**, p. 182, 1904; *Boltzmann Jubelband*, 1904, p. 555.
 SLOTTÉ. — *Acta Soc. scient. Fennicae*, **35**, n° 4, 1908.
 BRILLOUIN. — *Ann. de chim. et phys.*, (8), **18**, p. 191, 1909.
 DINNIK. — *Journ. de la Soc. russe phys.-chim.*, **40**, p. 335, 1908.

10, 11. — Dissociation et diffusion mutuelle des gaz.

- GIBBS. — *Thermodynamische Studien*, Leipzig, 1892; *Trans. Connect. Acad.*, **3**, p. 218, 1876; *Sill. Jour.*, **18**, pp. 277, 371, 1879.
 PLANCK. — *W. A.*, **31**, p. 562, 1886; **31**, p. 189, 1887; **32**, p. 462, 1887; *Thermodynamik*, Leipzig, 1897, pp. 196-210.
 RIECKE. — *W. A.*, **42**, p. 483, 1892; **53**, p. 385, 1894.
 HORSTMANN. — *Berl. Ber.*, 1869, p. 137; *Lieb. Ann.*, **170**, p. 192, 1873.
 P. DUHEM. — *Potentiel thermodynamique*, p. 43.

- LEMOINE. — *Ann. de chim. et phys.*, (5), **12**, p. 145, 1877; *Etude sur les équilibres chimiques*, *Encycl. chim. de Frémy*, **1**, 1882; *Dissociation et équilibres chimiques*, *Rev. des quest. scient.*, Janvier 1887.
- NATANSON. — *W. A.*, **24**, p. 454, 1885; **27**, p. 606, 1886; **38**, p. 288, 1889.
- POCHETTINO. — *Rend. R. Acad. dei Lincei*, (5), **8**, I, 1899; *Nuovo Cim.*, (4), **9**, p. 450, 1899.
- SCHILLER. — *Boltzmann Jubelband*, 1904, p. 350.
- LANGEVIN. — *Ann. de chim. et phys.*, (8), **5**, p. 245, 1905.

12. — Pression de l'énergie rayonnante et loi de Stefan.

- BARTOLI. — *Sopra i movimenti prodotti dalla luce e dal calore*, Florenz, 1876; *N. Cim.*, (3), **15**, p. 193, 1884; *Exners Rept.*, **21**, p. 198, 1885.
- KOLAČEK. — *W. A.*, **39**, p. 254, 1890.
- BOLTZMANN. — *W. A.*, **22**, pp. 31, 291, 1884.
- GALITZINE. — *W. A.*, **47**, p. 479, 1892.
- E. et F. COSSERAT. — *Théorie des corps déformables*, Paris, Hermann, 1909; voir aussi la note ajoutée au tome II.
- W. WIEN. — *W. A.*, **52**, p. 132, 1894; *Rapp. prés. au Congrès internat.*, **2**, p. 23, 1900; *D. A.*, **3**, p. 534, 1900.
- PLANCK. — *Berl. Ber.*, 1897, 1898, 1899, 1901; *D. A.*, **1**, p. 69, 1900; **4**, p. 553, 1901; **6**, p. 818, 1901.
- KOHL. — *D. A.*, **8**, p. 575, 1902.
- BUCKINGHAM. — *Phys. Rev.*, **17**, p. 277, 1904.
- PELLAT. — *Journ. de phys.*, 1903, p. 484.
- MICHELSON. — *Journ. de la Soc. russe phys.-chim.*, **34**, p. 155, 1902; *Revue de physique* (en russe), **2**, pp. 165, 231, 273, 1901.
- H. A. LORENZ. — *The theory of radiation and the second law of Thermodynamics*, *K. Akad. v. Wetens. te Amst.* 23 janv. 1901.
- C. CELLÉRIER. — Impossibilité de faire passer la chaleur d'un corps plus froid dans un corps plus chaud sous forme rayonnante, *Mém. de la Soc. de Phys. de Genève*, Vol. du centenaire, 1890.

CHAPITRE X

—

**PASSAGE DE L'ÉTAT SOLIDE A L'ÉTAT LIQUIDE
ET INVERSEMENT.
APPLICATION DE LA THERMODYNAMIQUE
AU CAS GÉNÉRAL DU PASSAGE
D'UNE SUBSTANCE D'UN ÉTAT A UN AUTRE.**

1. Remarques générales. Phases. — Dans les Chapitres précédents, nous avons étendu la notion ordinaire d'*état* ; nous avons défini l'état d'une substance par l'ensemble de ses propriétés physiques et nous avons appelé changement d'état la variation même d'une seule des grandeurs déterminant ces propriétés, par exemple la variation de la température, du volume, etc. Nous reviendrons maintenant, pour abréger le langage, au sens ordinaire du *changement d'état d'un corps*, c'est-à-dire au passage de l'un des trois états d'agrégation, solide, liquide ou gazeux dans un autre de ces mêmes états. Nous envisagerons spécialement, dans ce Chapitre, le cas où une substance passe de l'état solide à l'état liquide et inversement, autrement dit les phénomènes de fusion et de solidification, en nous bornant aux circonstances où ces transformations sont produites par une *variation de la température ou de la pression*. Nous considérerons séparément, dans le dernier Chapitre, les *phénomènes de dissolution*, qui sont dus au contact mutuel de substances différentes.

Dans les phénomènes où un corps passe d'un état à un autre, nous avons d'ailleurs aussi affaire au contact de corps physiquement distincts, quoique identiques par leur constitution chimique. Nous allons approfondir ici plus complètement la notion de *phase*, qui a été introduite par Gibbs et que nous avons déjà rencontrée. Lorsqu'on a plusieurs substances en contact ou, comme on dit habituellement, un *système* (ou complexe) de substances, *toute substance, qui peut être séparée de ce système par un procédé purement mécanique, s'appelle une phase*. Quand de la glace nage dans de l'eau, nous sommes en présence de deux phases : une phase solide et une phase liquide ; s'il se trouve en outre au-dessus d'elles de la vapeur d'eau, on a une troisième phase. La solution d'une substance dans une autre représente *une seule phase*, car les parties constituantes d'une telle solution ne peuvent être séparées les unes des autres par voie mécanique. Une solution non saturée et la vapeur au-dessus d'elle représentent deux phases. Une solution saline saturée, avec un excès de sel

non dissous, et au-dessus d'elle de la vapeur représentent trois phases. Par refroidissement d'une solution, on peut obtenir quatre phases : sel, glace, solution et vapeur.

Beaucoup de corps solides passent, quand on les chauffe, à l'état liquide ; ce phénomène est appelé *fusion* et la température t , à laquelle il se produit, le *point de fusion*. A cette température se produit en général aussi le passage inverse de l'état liquide à l'état solide, quand on refroidit le liquide ; le *point de solidification* (dans certains cas, on dit le *point de congélation*) coïncide alors avec le point de fusion. Nous verrons d'ailleurs qu'entre ces deux transformations existe une différence importante : il est extrêmement difficile d'échauffer un corps solide au-dessus du point de fusion, sans qu'il fonde ; un corps liquide peut au contraire, dans certaines conditions, être refroidi avec une facilité relative bien au-dessous du point de solidification, sans que le corps passe pour cela à l'état solide. On nomme ce phénomène la *surfusion*.

La température de fusion t dépend de la pression p , sous laquelle la substance se trouve, de sorte qu'on peut poser

$$(1) \quad t = F(p),$$

ou inversement

$$(2) \quad p = f(t) :$$

mais cette dépendance n'est pas très marquée, car la température t change peu, même pour des variations relativement considérables de la pression p .

Si un apport continu de chaleur est fourni à un corps solide, sa température monte jusqu'au point de fusion et reste alors constante, tant que s'effectue le passage de l'état solide à l'état liquide. Cette transformation ne se produit pas brusquement, mais dure un certain temps, qui dépend de la quantité de substance solide et de la vitesse d'arrivée de la chaleur. Quand toute la substance est fondue, la température de la masse, maintenant liquide, recommence à monter. La chaleur, qui est absorbée pendant la fusion et qui ne produit aucune élévation de température, est presque exclusivement employée à un travail intérieur, à l'accroissement de l'énergie potentielle de la substance ; on peut négliger le travail extérieur, qui est faible. Dans le passage de l'état liquide à l'état solide, on observe le phénomène inverse : le refroidissement du liquide cesse, lorsque le point de solidification est atteint et que la solidification commence réellement ; durant cette dernière, la température reste constante. Une partie de l'énergie potentielle de la masse liquide se transforme en énergie calorifique, qui compense la perte due à l'écoulement continu de chaleur vers l'extérieur. L'abaissement de la température recommence, aussitôt que la masse totale est passée à l'état solide. La chaleur absorbée dans la fusion ou la chaleur, en quantité égale, cédée dans la solidification s'appelle la *chaleur latente de fusion ou de solidification* ; nous la désignerons par ρ . On la rapporte ordinairement à l'unité de poids de la substance ; nous la rapporterons à 1 kilogramme et nous l'exprimerons en grandes calories. La chaleur latente ρ dépend de la température t à laquelle se produit le passage de la substance

d'un état à un autre, ou de la pression p sous laquelle se trouve la substance pendant la transformation, de sorte qu'on peut écrire

$$(3) \quad \rho = \varphi(t),$$

ou

$$(4) \quad \rho = \varphi_1(p).$$

L'accroissement d'abord uniforme de la température du corps solide, l'arrêt brusque de cet accroissement, l'invariabilité absolue de la température pendant toute la durée de la fusion, enfin la réapparition instantanée d'une augmentation uniforme de la température, quoique avec une vitesse différente, tous ces phénomènes composent le tableau idéal du processus de la fusion, que l'on n'observe que dans la fusion des *corps cristallins*. On suppose bien entendu ici un afflux uniforme de chaleur ; pour de tels corps cristallins, les grandeurs t et ρ ont une signification parfaitement précise, mais, dans la fusion des corps *non cristallins*, tels que le fer, le verre, etc., le tableau change. On remarque, en premier lieu, un *ralentissement* dans l'augmentation de la température, avant qu'on n'ait atteint le point de fusion ; ce dernier est cependant défini d'une manière suffisamment nette par une *invariabilité* durable de la température pendant la fusion. Mais le corps, avant le commencement de la fusion, devient *mou* et passe progressivement, pour ainsi dire, de l'état solide à l'état liquide ; pour des substances de ce genre, la notion de chaleur latente cesse donc d'avoir une signification bien déterminée. L'augmentation du travail intérieur, et par suite aussi l'absorption de la chaleur latente, commencent avant que n'apparaisse l'état liquide, et il faut évidemment comprendre, dans la chaleur latente, la chaleur dépensée pour ramollir le corps.

Dans beaucoup de corps, le passage de l'état solide à l'état liquide a lieu d'une manière si continue que, pour le rendre manifeste, il faut d'abord échauffer lentement la substance et ensuite rapidement. Il n'y a pas, dans ce cas, de point de fusion déterminé, à moins de considérer comme tel le point où la variation de température s'effectue avec le plus de lenteur.

Il est souvent plus commode d'observer la solidification, au lieu de la fusion. On abandonne la substance fondue à elle-même et on observe sa température en fonction du temps. On obtient ainsi des *courbes de refroidissement*, dont la forme est caractéristique des substances considérées. De telles courbes ont été déterminées pour la première fois par LE CHATELIER (1887) et plus tard notamment par TAMMANN et ses élèves, en outre par CHARPY (1895), BURGESS (1908), KOURNAKOW, PLATO (mélanges de sels), RENGADÉ (1909, mélanges), et d'autres encore. On a aussi construit différents appareils, au moyen desquels la courbe de refroidissement est enregistrée automatiquement, par la photographie par exemple, à l'aide d'un galvanomètre à miroir et d'un thermo-élément, qui sert à mesurer la température. SLATOWRATSKY et TAMMANN (1905) ont trouvé que le domaine de grande plasticité dans les cristaux, avant la fusion, est d'autant plus petit que les cristaux contiennent moins de sub-

stances mélangées. BURGESS distingue trois sortes de courbes de refroidissement : dans les premières, la température reste longtemps constante ; dans les secondes, l'abaissement de température est seulement très ralenti pendant la solidification ; dans les troisièmes se manifeste, avant la solidification, une *élévation de température* (recalescence), due en partie à la surfusion (§ 4) du liquide.

2. Le corps solide de Tammann. Point de fusion. — La marche variable du changement de température observé dans l'échauffement d'un corps solide, que nous avons décrite dans le paragraphe précédent, liée à d'autres circonstances dont il sera parlé plus tard, a conduit TAMMANN à penser que *les cristaux seuls sont des corps à l'état solide*, c'est-à-dire que la matière ne se trouve que dans les cristaux sous un état qui diffère *essentiellement* des états liquide et gazeux. Cette différence consiste *essentiellement* en ce que la matière est, dans les liquides et les gaz, à l'état d'*inorganisation complète* et que par suite les grandeurs physiques sont *toutes de nature scalaire* ; dans les cristaux, au contraire, la matière est *parfaitement organisée* suivant un assemblage réticulaire (Tome I) ; beaucoup de grandeurs physiques possèdent alors des propriétés *vectorielles*. La substance des corps *amorphes* est, comme celle des corps liquides ou gazeux, à l'état d'*inorganisation complète*. Il n'y a donc que les cristaux, qui diffèrent *essentiellement* des corps à l'état liquide, gazeux ou amorphe, et présentent un *état particulier de la matière* que l'on peut appeler *l'état solide*.

TAMMANN a établi cette conclusion sur une série de recherches théoriques et surtout expérimentales, qui sont classiques et que nous exposerons plus loin en détail ; nous n'en dirons ici que quelques mots.

Nous avons mentionné plusieurs fois qu'au-dessus de la température critique, un gaz ne peut plus être liquéfié. A cette température les états liquide et gazeux se présentent sous le même volume, et il peut se produire une transformation *continue* d'un état dans l'autre, sans variation de volume et sans absorption de chaleur latente. Un passage continu de l'état liquide à l'état amorphe peut aussi s'établir, quand le liquide ne cristallise pas en se refroidissant, mais reste surfondu et devient progressivement de plus en plus dense, pour arriver finalement à l'état solide, comme le verre. Au contraire, *une transformation continue de l'état liquide ou de l'état amorphe, dans l'état cristallin, ne peut jamais avoir lieu*, et il en est de même du passage d'une forme cristalline dans une autre, lorsqu'il y a polymorphisme (Tome I).

TAMMANN considère tous les corps amorphes comme des liquides surfondus et pense que *seuls les cristaux se trouvent dans un état particulier, qu'on peut appeler l'état solide*. La transformation de l'état liquide dans l'état solide ne peut jamais s'effectuer d'une manière continue et, par suite, il n'existe pas, pour ce passage, de température critique, qui serait analogue à la température critique dans la transformation de l'état liquide dans l'état gazeux. Nous reviendrons encore plusieurs fois sur ces questions.

On peut déterminer le point de fusion, en observant l'allure des courbes de refroidissement mentionnées dans le § 1. Comme nous l'avons vu, la tempé-

rature de la masse fondue s'abaisse d'abord, puis reste un certain temps constante et recommence ensuite à baisser. Sa valeur, dans la seconde de ces trois périodes, donne le point de fusion cherché, pourvu qu'il n'y ait pas de surfusion. S'il y a surfusion, on peut refroidir le liquide au-dessous du point de fusion et le faire brusquement solidifier, par l'une des méthodes indiquées ci-après, la température remontant alors, comme nous le verrons, jusqu'au point de fusion.

On met une petite quantité de la substance considérée dans un tube capillaire, plongé en même temps qu'un thermomètre dans un liquide convenablement choisi que l'on chauffe peu à peu, par exemple dans de l'eau, de l'acide sulfurique, de l'huile, de la paraffine fondue, etc. L'instant où a lieu la fusion se constate immédiatement au changement d'aspect de la substance, et parfois aussi parce que la substance, en se liquéfiant, se met à couler le long des parois du tube tenu verticalement. LANDOLT, PICCARD, NERNST et HESSE, ANSCHÜTZ et SCHULTZ, ROTH, POTYLITSINE, VICTOR MEYER et d'autres encore se sont occupés de la question d'une détermination aussi précise que possible du point de fusion; une méthode électrique intéressante a été proposée par LÖWE (voir NERNST et HESSE, dans la bibliographie). DE THIERRY (1905) a déterminé le *point de fusion des non-conducteurs* de l'électricité, en les intercalant entre deux pointes de contact de manière à fermer un courant dans la fusion. JOUKOW et KOURBATOW (1907) ont disposé un fil court du métal à étudier dans le circuit principal d'une batterie; dans la fusion du fil ce circuit était rompu, ce qui mettait en action une sonnerie électrique dans un circuit secondaire.

La détermination du point de fusion des *solutions* (cryoscopie) a une grande importance. Nous parlerons, dans le dernier Chapitre, des méthodes employées à cet effet.

Le point de fusion des *corps simples* paraît varier périodiquement en fonction du poids atomique. Ces périodes ne sont pas marquées d'une manière précise, mais on constate, dans chacune des huit séries du système de MENDELÉEFF, un accroissement de la température de fusion avec le poids atomique.

On n'a pas encore jusqu'ici établi de lois simples, déterminant les points de fusion des composés organiques; on n'a trouvé que quelques règles, dont la suivante est assez curieuse. BAEYER a indiqué que, dans les séries homologues, les termes pairs et impairs se distinguent nettement les uns des autres par leurs points de fusion. Nous donnons ici les points de fusion pour la série de l'acide succinique :

$C^4H^2O^5$	180°		$C^8H^{14}O^4$	140°
$C^5H^3O^4$	97°		$C^9H^{16}O^4$	106°
$C^6H^{10}O^5$	148°		$C^{10}H^{18}O^5$	127°
$C^7H^{12}O^5$	103°		$C^{14}H^{20}O^5$	108°

FRANCHIMONT a formulé les règles suivantes : le point de fusion d'un composé organique s'élève, quand deux atomes H unis à un même atome C sont remplacés par un atome O, ou un atome H par l'hydroxyle OH, ou encore trois

atomes H unis à un même atome C par un atome Az. Le remplacement de H par le radical méthyle abaisse le point de fusion, lorsque H était uni à C, O ou Az dans le groupe amide.

Diverses règles ont aussi été indiquées par PETERSEN, MARKOWNIKOW, LENZ, SOLOMINA, MILLS et d'autres encore.

Quelques corps ne se solidifient qu'à de très basses températures. Ainsi, l'hydrogène liquide se solidifie à -259° , c'est-à-dire à 14° de l'échelle absolue de température, l'azote à -214° , le chlore liquide à -102° ; nous citerons d'autres exemples, à propos de la liquéfaction des gaz. Parmi les corps liquides à la température ordinaire, mentionnons le sulfure de carbone, qui se solidifie à -113° , l'alcool méthylique à $-97^{\circ},8$, l'alcool éthylique à $-107^{\circ},3$, le chlorure d'éthyle à $-141^{\circ},6$. Le mercure se solidifie à -39° . Le seul liquide qui, jusqu'à présent (commencement de 1910), n'ait pas été solidifié est l'hélium liquide, quoiqu'on l'ait refroidi jusqu'à -269° environ, c'est-à-dire 4° abs.

Il existe d'autre part des corps qui ne fondent qu'à de très hautes températures; on les appelle des corps *difficilement fusibles*. Aux corps très difficilement fusibles appartiennent quelques métaux et leurs oxydes. SAINTE-CLAIRE-DEVILLE, l'un des premiers, a fondu le platine et le silicium. GAUDIN s'est servi pour la première fois, dans ses expériences de fusion, de la flamme de l'hydrogène, où était insufflé un courant d'oxygène; il a réussi à fondre la chaux et le quartz. DEPRETZ a fondu le silicium, le bore, le titane et le molybdène, au moyen du courant électrique. Les expériences les plus remarquables dans cette voie ont été faites par VIOLE et MOISSAN, qui ont construit un *four électrique*, où, dans un petit espace, est réalisée une température très élevée au moyen de courants électriques puissants. D'après MOISSAN tous les métaux et les métalloïdes fondent dans ce four, et il s'y forme des composés chimiques déterminés des métaux avec le silicium, le bore, et en particulier le carbone; il a rangé les métaux difficilement fusibles dans l'ordre suivant : Pt, Cr, Mo, Ur, Wo, Va, ce dernier présentant le point de fusion le plus élevé. Le diamant se boursoufle dans le four électrique et noircit.

Dans ces dernières années, beaucoup de physiciens ont institué des recherches en vue de déterminer avec la plus grande exactitude possible les points de fusion d'une série de métaux difficilement fusibles, notamment ceux de l'or, du cuivre, du platine et du palladium. L'un des buts principaux de ces recherches consistait dans la détermination précise de points fixes thermométriques élevés, destinés à construire, pour les thermomètres à gaz, les thermoelements, etc., une échelle exacte allant jusqu'aux hautes températures. Les premières déterminations précises sont dues à VIOLE (1877).

Les diverses méthodes, que nous avons considérées dans le Chapitre sur la pyrométrie, ont été employées pour la détermination exacte des points de fusion. On a souvent utilisé, en particulier dans ces dernières années, les méthodes de la Pyrométrie optique (Chap. II, § 13). Mais, les résultats obtenus de cette manière dépendent des valeurs numériques des constantes, qui entrent dans la formule de rayonnement adoptée, ce qui introduit un certain degré d'incertitude. Si on prend, par exemple, la formule (47), page 78, le

résultat final dépendra de la constante c , que nous avons supposée égale à 14 500, mais à laquelle différents auteurs ont attribué d'autres valeurs, pour tant peu différentes. Nous parlerons d'abord des mesures relatives à Au, Cu, Pt et Pd.

I. OR. — Les anciennes mesures ont donné les températures de fusion suivantes : HOLBORN et WIEN (1895) 1072°, HEYCOCK et NEVILLE 1061°, 7, D. BERTHELOT (1898) 1064°, CALLENDAR (1899) 1061°, ROBERTS-AUSTEN et ROSE (1900) 1063°, HOLBORN et DAY (1901) 1063°, 5 (dans CO²). Parmi ces auteurs, D. BERTHELOT a employé la méthode optique spéciale, que nous avons décrite dans le Chap. II, § 11, IV et au commencement du § 13. HOLBORN et DAY se sont servis d'un thermoélément (Pt — Pt + Rh). En ce qui concerne les nouvelles recherches, nous mentionnerons d'abord celles de JAQUEROD et PERROT (1905), qui ont mesuré la température à l'aide de thermomètres à gaz (Air, Az, O, CO, CO²). Après avoir réduit les résultats de D. BERTHELOT et d'HOLBORN et DAY à l'échelle absolue de température, JAQUEROD et PERROT ont donné les nombres suivants :

D. BERTHELOT	1065°,6
HOLBORN et DAY.	1064°,3
JAQUEROD et PERROT	1067°,4
Valeur moyenne.	1066°

Le travail le plus récent est dû à DAY et CLÉMENT (1908); ils ont employé un thermoélément, dont l'échelle était déterminée par un thermomètre à azote. Ils ont trouvé la valeur un peu plus faible de 1059°,3.

II. CUIVRE. — Les points de fusion de Cu et Au sont très voisins et difficiles à distinguer au premier abord; il était intéressant de rechercher lequel des deux est le plus élevé. Les valeurs suivantes ont été obtenues :

HOLBORN et WIEN	1082°
HEYCOCK et NEVILLE	1080°,5
HOLBORN et DAY	1084°,1
DAY et CLÉMENT	1081°,0

Ces résultats se rapportent à la fusion en *espace clos*; à l'air libre, HOLBORN et DAY ont trouvé la température beaucoup plus basse de 1064°,9.

III. PLATINE ET PALLADIUM. — Parmi les anciennes déterminations, nous mentionnerons seulement les suivantes :

	Pt	Pd
HOLBORN et WIEN	1780°	1587°
HOLMANN, LAWRENCE et BARR.	1760°	—

Voici les résultats les plus récents :

	Pt	Pd
HARKER (1905)	1710°	—
HOLBORN et HENNIG (1905)	1710°-1729°	1540°-1549°
NEKST et WARTENBERG (1906)	1745°	1541°
HOLBORN et VALENTINER (1906)	1789°	1575°
WALDNER et BURGESS (1907)	1753°	1546°
MENDENHALL et INGERSOLL (1907)	—	1548° ou 1576°
WALDNER et BURGESS (1909)	1770°	—

Une étude critique des différentes méthodes employées pour trouver le point de fusion de Pt a été publiée par FÉRY et CHÉNEVEAU (1909) ; elle fait ressortir la grande influence du gaz qui entoure le métal.

NERNST et WARTENBERG se sont servis du pyromètre optique de WANNER (Chap. II, § 13), qu'ils ont soumis à une vérification précise ; ils ont adopté pour la constante c la valeur $c = 14\,600$. HOLBORN et VALENTINER ont pris $c = 14\,200$, valeur qu'ils considèrent comme plus exacte. Les expériences de NERNST et WARTENBERG ont donné les températures

Pt	Pd
1 775°	1 563°

qui diffèrent peu de celles trouvées par HOLBORN et VALENTINER. MENDENHALL et INGERSOLL ont obtenu deux valeurs pour Pd, en partant du point de fusion de Pt et en prenant pour celui-ci les deux températures indiquées ci-dessus de 1745° et 1789°. Ils sont arrivés de la même manière aux nombres suivants pour le *Rhodium* et l'*Iridium* :

Rhodium	Iridium
1 907° ou 1 968°	2 292° ou 2 388°

IV. AUTRES CORPS A POINT DE FUSION ÉLEVÉ. — Parmi les récents travaux, es suivants offrent un grand intérêt.

Tungstène, Tantale et Niobium. Waidner et Burgess (1907), BOLTON (1907) et WARTENBERG (1907) ont trouvé les températures de fusion suivantes :

	W	Ta	Nb
Waidner et Burgess . .	3 080°	2 910°	—
WARTENBERG	2 800°-2 850°	—	—
BOLTON	—	—	1 950°

WARTENBERG s'est servi du pyromètre optique de WANNER ; BOLTON a aussi employé une méthode optique.

Autres corps. MENDENHALL et INGERSOLL ont trouvé, pour le point de fusion d'un filament de la lampe NERNST, les températures de 2 380° ou 2 490° (voir ci-dessus).

GOODWIN et MAILEY (1907) ont obtenu pour la *Magnésie* pure (MgO, Pyromètre WANNER) le point de fusion 1 910°.

STEIN (1907) a trouvé que SiO² pur devient plastique à 1 600° et fluide à 150°.

Le *carbone* n'a pu jusqu'ici être fondu. Les recherches de MOISSAN ont conduit à la conclusion que si le carbone peut fondre, c'est seulement sous une pression très élevée. Mais les expériences de LA ROSA (1909) donnent cependant l'espoir que sous certaines circonstances, dans l'arc électrique (autant) et dans l'étincelle électrique, une fusion du carbone peut aussi se produire à la pression ordinaire.

7. NOUVELLES MESURES DES TEMPÉRATURES DE FUSION. — Pour terminer, nous donnerons les résultats de quelques mesures faites dans ces dernières années, osédant un haut degré d'exactitude. Ce sont les mesures de HEXCOCK et

NEVILLE (1895), CALLENDAR (1899), HOLBORN et DAY (1900), BURGESS (1907) et DAY et CLÉMENT (1908) ; voici les résultats :

	HEYCOCK et NEVILLE	HOLBORN et DAY	DAY et CLÉMENT
Cd	320,7 (C)	321,7	—
Pb	327,6	326,9	—
Zn	419,0	419,0	418,5
Sb	629,5	630,6	—
Al	654,5	657	—
Ag	960,7	961,5	958,3
Ag (dans l'air). .	955	955	—
Bi	267,5	—	—
Bi	269,2 (C)	—	—

Les nombres désignés par (C) sont dus à CALLENDAR.

Pour Sn, HEYCOCK et NEVILLE ont trouvé 231°,9, KOURNAKOW et POUSCHINE (1902) 231°,5.

BURGESS (1907) a étudié les températures de fusion des métaux du groupe du fer et a obtenu les nombres suivants :

Fe	Cr	Co	Ni	Mn
1 505°	1 489°	1 464°	1 435°	1 207°.

3. Point de fusion des alliages et des mélanges. — On entend par *alliages* des mélanges plus ou moins homogènes de *métaux*, obtenus par fusion simultanée de ceux-ci, c'est-à-dire par mélange des parties constituantes à une température suffisamment élevée pour que toutes ces parties se trouvent à l'état liquide. Nous considérerons ici non seulement les alliages de métaux, mais aussi les mélanges de cristaux (*cristaux mixtes*) et de substances organiques fusibles. Nous pourrions aussi envisager les solutions, dans le cas où la substance dissoute et le dissolvant, pris séparément, possèdent un point de solidification déterminé. On constate, en effet, que les alliages, les mélanges de cristaux et les solutions possèdent sous beaucoup de rapports des propriétés tout à fait analogues. Nous verrons, dans le Chapitre sur les solutions, que le point de solidification d'une solution est *plus bas* que le point de solidification du dissolvant, et nous donnerons à ce moment la formule de VAN T'HOFF, qui détermine la grandeur de cet abaissement. On observe que cette formule, quoique dans une mesure limitée, est aussi applicable aux alliages et aux autres mélanges obtenus par fusion, comme l'ont établi les expériences de TAMMANN, HEYCOCK et NEVILLE et d'autres encore.

Nous nous occuperons d'abord des *alliages*, c'est-à-dire des mélanges de métaux obtenus par fusion. Dans ces derniers temps surtout, un grand nombre de travaux ont été consacrés aux points de fusion des alliages et des phénomènes remarquables nombreux ont été découverts. Nous allons en premier lieu considérer un cas très simple, que l'on observe effectivement dans différents alliages.

L'addition d'une petite quantité d'un métal à un autre métal *abaisse* en général le point de fusion de ce dernier, qui joue le rôle de dissolvant.

Portons sur l'axe Ox (*fig.* 160) le pourcentage du métal B dans son alliage avec le métal A, le point O correspondant au métal A pur (100 parties) et le point P au métal B pur (100 parties). Représentons par les ordonnées les températures de fusion des divers alliages, $OE = t_1$ et $PF = t_2$ étant les températures de fusion des métaux purs A et B. Lorsqu'on ajoute peu à peu le métal B au métal A, les points de fusion sont déterminés par une ligne presque droite ED; quand on ajoute progressivement le métal A au métal B, on obtient une autre droite FD. Le point D correspond à un alliage déterminé que GAUTIER a appelé *eutectique*. Dans le refroidissement de l'un des alliages OC, les masses, qui renferment le métal A en plus grande proportion, se solidifient d'abord, tandis que les masses renfermant plus de métal B se séparent des alliages CB. Si on enlève ces masses, il subsiste toujours finalement, dans un alliage de composition centésimale initiale quelconque, un mélange eutectique qui se solidifie en bloc à une température définie $\theta = CD$. Nous verrons plus tard que *les alliages eutectiques sont tout à fait analogues à ce qu'on appelle les cryohydrates*, que l'on obtient avec les solutions aqueuses. GAUTIER a trouvé que la ligne brisée EDF est remplacée par la droite EF, quand les métaux A et B sont isomorphes. L'allure simple de la *courbe de fusion* représentée sur la figure 160 est en réalité très souvent beaucoup plus compliquée. On observe, dans des cas nombreux, qu'il existe des alliages cor-

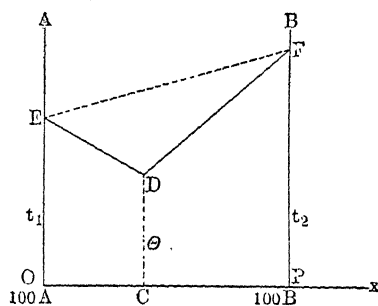


Fig. 160

respondant à des composés chimiques bien définis des deux métaux et pouvant par suite être exprimés par des formules chimiques. Lorsqu'il existe une telle combinaison chimique entre les métaux, la ligne EDF prend une forme plus complexe : elle présente un maximum correspondant à ce composé, et deux minimums correspondant à deux alliages eutectiques.

Le maximum peut même dépasser le point de fusion le plus élevé des deux parties constituantes de l'alliage. ROBERTS-AUSTEN a découvert un cas de ce genre : c'est l'alliage Au — Al de couleur pourpre, qui correspond à la formule Al^2Au ; son point de fusion *dépasse* celui de l'or de 35° . Un autre exemple (Hg — Na et Hg — K) a été étudié pour la première fois par MERZ et WEITH.

Dans le cours des dernières années (à partir de 1905), un très grand nombre de recherches sur la fusion des alliages ont été publiées. Elles ont montré que la *courbe de fusion*, qui joint les points E et F (*fig.* 160), se compose, dans des cas nombreux, d'une série d'arcs distincts, faisant entre eux des angles plus ou moins vifs ; entre ces arcs se trouvent des points de maximum et de minimum. Les points singuliers de la courbe de fusion correspondent très souvent à des alliages, dont la composition peut s'exprimer par des formules *chimiques* simples. Nous parlerons d'abord de quelques-unes des anciennes recherches.

WRIGHT (1892), GAUTIER (1896) et surtout VAN AUBEL (1898) ont étudié les alliages Sb — Al. Ce dernier a trouvé que l'alliage correspondant à la for-

mule chimique SbAl fond à 1080° , alors que les métaux purs fondent : Sb à 630° et Al à 660° . Cet alliage remarquable possède, d'après VAN AUBEL, la densité 4,2176, ce qui dénote un grand accroissement de volume, car la densité devrait être 5,2246 s'il ne se produisait pas de variation de volume dans la fusion simultanée des deux métaux.

KOURNAKOW, en partie en commun avec POUSCHINE, a étudié différents alliages des métaux K, Na, Hg, Cd, Pb, Bi, Sn et Tl et a été conduit à beaucoup de résultats remarquables. Dans son premier travail, KOURNAKOW s'est occupé des alliages K — Hg, Na — Ag, Na — Cd, Na — Bi et Na — Pb. Les points de fusion des métaux purs sont 97° pour Na, 62° pour K et -39° pour Hg. Lorsqu'on ajoute progressivement Hg à Na, le point de fusion s'abaisse régulièrement jusqu'à $21^\circ,25$ pour un pourcentage atomique de Hg d'environ 15 %; la courbe de fusion remonte ensuite, en présentant quatre arcs séparés par des angles, jusqu'à 346° pour un pourcentage atomique de Hg s'élevant à 66,74 %, ce qui correspond à la formule NaHg_2 ; quand on continue l'addition de Hg, la courbe redescend. On obtient de même, pour KHg_2 , la température de $260^\circ,7$. KOURNAKOW a étudié avec POUSCHINE les alliages de Tl avec Na, K, Cd, Sn et Hg et les alliages Na — K. Les courbes de fusion pour Tl — Sn et Tl — Cd ont presque complètement la forme particulièrement simple de la figure 160. Au contraire, Tl — Na et Tl — K

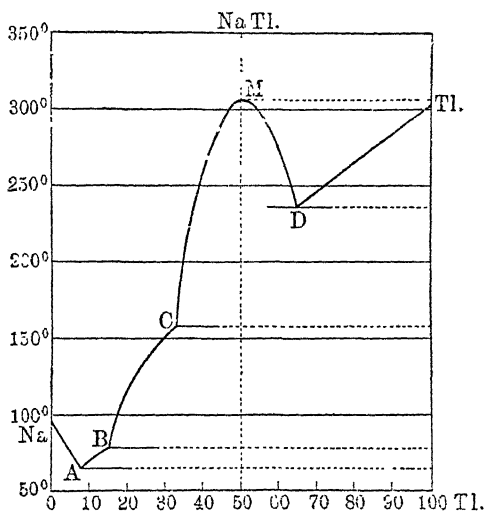


Fig. 161

ont donné les remarquables courbes de fusion représentées par les figures 161 et 162, qui n'exigent pas d'autre explication. Les points M et N correspondent aux composés NaTl et KTl .

La courbe de fusion représentée par la figure 163 est également curieuse. Le point A correspond à l'alliage Na : K = 1,497 : 1 et au point de fusion $6^\circ,88$; en B, on a Na : K = 2 : 1 et le point de fusion est $-12^\circ,5$, tandis que, comme on l'a mentionné ci-dessus, les points de fusion de Na et K sont respectivement $97^\circ,5$ et $62^\circ,5$.

HEYCOCK et NEVILLE ont considéré les alliages Cu — Sn et surtout les alliages très intéressants Au — Al. Contrairement au résultat de ROBERTS-

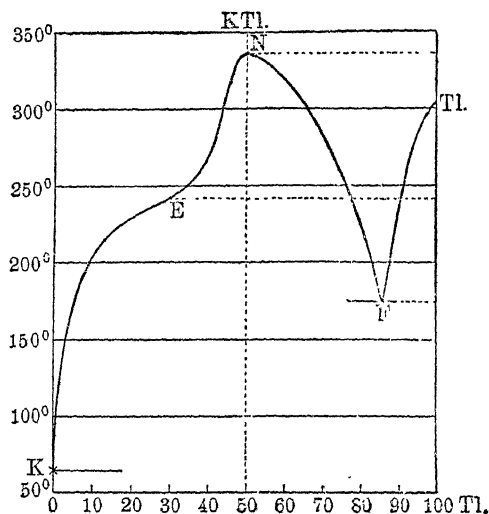


Fig. 162

AUSTEN (voir plus haut), ces auteurs ont trouvé que l'alliage couleur pourpre, qui correspond à la formule AuAl^2 , possède exactement le même point de fusion que l'or pur.

KAPP (1901) a étudié les six alliages Bi — Sn, Bi — Pb, Bi — Cd, Sn — Pb, Sn — Cd et Pb — Cd, formés avec Bi, Sn, Pb et Cd. Les courbes correspon-

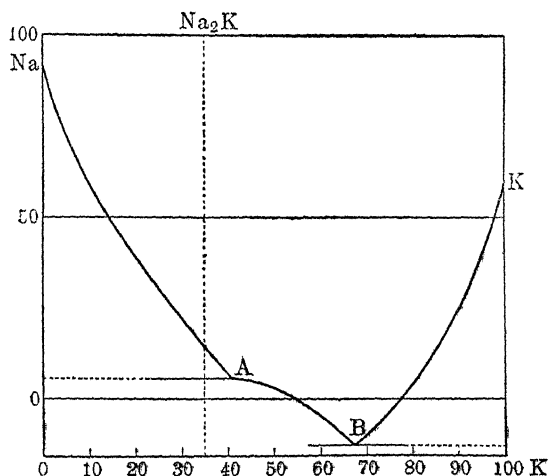


Fig. 163

dent au cas simple de la figure 160. Les alliages eutectiques ont des points de fusion assez bas, par exemple 124° environ pour l'alliage Pb — Bi.

BOUDOUARD a observé les alliages Mg — Al, dont la courbe de fusion présente deux maxima et deux minima; en outre, les alliages Cd — Mg (trois

maxima correspondant à CdMg , $\text{CdMg}^{\frac{1}{2}}$, $\text{CdMg}^{\frac{3}{10}}$, et deux minima à 400° et 560°) et $\text{Cu} - \text{Mg}$ (trois maxima correspondant à CuMg^2 , CuMg , Cu^2Mg et quatre minima).

Nous avons dit que, depuis 1905, de nombreux travaux ont été publiés sur les points de fusion des alliages, notamment en Russie, en Allemagne et en France. En Russie, la plupart de ces recherches sont dues à KOURNAKOW et à ses élèves et ont paru dans le *Journal de la Société russe phys.-chim.* et dans le *Zeitschrift für anorgan. Chemie*. Le nombre des travaux de TAMMANN et de ses élèves à Gottingen est énorme; ils se trouvent presque tous dans le *Zeitschrift für anorgan. Chemie*. En France, les physiciens suivants ont étudié les points de fusion des alliages: VIGOUROUX ($\text{Ni} + \text{Sn}$), DUCELLIEZ ($\text{Co} + \text{Sn}$, $\text{Co} + \text{Pb}$, $\text{Co} + \text{Bi}$), PORTEVIN ($\text{Ni} + \text{Bi}$), PELABON ($\text{Au} + \text{Fe}$, $\text{Th} + \text{S}$, Sc , Fe), CHARPY ($\text{Fe} + \text{C}$), GIRAN ($\text{P} + \text{S}$), ARRIVAUT ($\text{Mn} + \text{Mo}$), HACKSPILL ($\text{Pb} + \text{Ca}$), GUILLET ($\text{Ni} + \text{Sn}$), etc.

TAMMANN (1908) a fait dans le *Zeitschr. f. Elektrochemie* un exposé de ses recherches et de celles de ses élèves. Dans un tableau très intéressant, il a indiqué environ 120 combinaisons de métaux entre eux, qui ne sont pas douteuses.

Les alliages de trois métaux ont été aussi envisagés d'une manière systématique, par exemple par STOKES, WRIGHT ($\text{Bi} - \text{Zn} - \text{Cd}$) et CHARPY, qui a trouvé, pour les alliages $\text{Pb} - \text{Bi} - \text{Sn}$, le point eutectique à 96° , correspondant à la composition 32 % Pb , 16 % Sn , 52 % Bi .

Quelques alliages se distinguent par un point de fusion extrêmement bas. Nous indiquons ci-dessous leur composition, d'après les recherches de MAZZOTTO, qui a reconnu que le point de fusion t_1 ne coïncide pas, pour ces alliages, avec le point de solidification t_2 ; dans les parenthèses sont donnés les points de fusion des éléments constituants.

Éléments constituants	Alliage ROSE	Alliage DARCEY	Alliage WOOD	Alliage LIPPOWITZ
Bi (260°).	48,66 %	49,21 %	52,43 %	50,66 %
Pb (325°).	24,00 »	32,55 »	25,84 »	24,97 »
Sn (230°).	27,34 »	18,44 »	14,73 »	14,24 »
Cd (320°).	—	—	6,99 »	10,13 »
Point de fusion. . .	$96^{\circ},8$	$99^{\circ},2$	$75^{\circ},5$	$75^{\circ},5$
Point de solidification.	$95^{\circ},5$	$95^{\circ},0$	$67^{\circ},0$	$66^{\circ},8$

On a trouvé récemment des alliages des quatre mêmes métaux Bi , Pb , Sn et Cd qui sont encore plus facilement fusibles; nous indiquerons ici les deux alliages $25\text{Pb} + 12,5\text{Sn} + 50\text{Bi} + 12,5\text{Cd}$ et $12\text{Pb} + 16\text{Sn} + 60\text{Bi} + 12\text{Cd}$, qui fondent déjà à $55^{\circ},5$.

HALLOCK est arrivé à obtenir un alliage liquide, en chauffant jusqu'à 1000° et en comprimant légèrement un mélange des parties constituantes en poudre de l'alliage de WOOD.

SCHÜTZ (1892), ainsi que BACHMÉTIEFF et WJAROFF se sont occupés aussi de la fusion des *amalgames*.

Les mélanges non métalliques obtenus par fusion possèdent, dans beaucoup de cas, des propriétés analogues à celles des alliages métalliques. Les alliages Pb — Tl et Sb — Tl, étudiés par FAY en collaboration avec GILLSON et ACHLEY, forment en quelque sorte la transition. Le plomb fond à 322°, le tellure à 446°, le composé Pb Tl à 917°. Nous mentionnerons aussi les recherches de PÉLABON (1903) sur les mélanges Bi — S, AgS — BiS, Sb S — BiS. On doit encore enfin indiquer les nombreuses études relatives à l'influence de faibles additions de métalloïdes sur le point de fusion des métaux, en particulier du *fer*. Pour des raisons faciles à comprendre, les mélanges Fe-C ont été, en particulier, souvent étudiés, par exemple par ROBERTS-AUSTEN, OS-MOND, TSCIERNOFF et beaucoup d'autres encore.

Les recherches sur les points de fusion des *mélanges de cristaux (cristaux mixtes)* forment un groupe spécial. Déjà SCHAFFGOTSCH (1857) avait trouvé que le mélange de 54,3 % de KAzO^3 et 45,7 % de NaAzO^3 fond à 226°, alors que les points de fusion des parties constituantes sont respectivement 338° et 313°. Des études analogues ont été faites par GUTHRIE. SPRING a réussi à fondre à 100° un mélange des sels KAzO^3 et $\text{NaC}^2\text{H}^3\text{O}^3$ (acétate de soude), qui séparément ne fondent qu'au-dessus de 300°. L'étude la plus approfondie sur les formes possibles des courbes de fusion des mélanges de cristaux est due à BAKHUIS ROOZEBOOM (1899). VAN LAAR a envisagé ces courbes d'une manière générale pour les mélanges et les alliages binaires.

HEINZ, BATTELLI et PALAZZO, BATTELLI et MARTINETTI, mais surtout SAPOJN-KOFF (1903) en collaboration avec HELWICH et RDOULTOWSKI se sont occupés des mélanges de substances organiques. Nous donnons ici quelques résultats déjà anciens :

Naphtaline	79°,3	Naphtaline	79°,3
Paraffine	52°,4	Spermaceti	43°,9
1 part. de naphtaline. }	45°,2	1 part. de naphtaline. }	36°,6
3 part. de paraffine . }		3,5 part. de spermaceti. }	
Naphtaline			79° 3
Stéarine			54°,8
1 part. de naphtaline			{ 46°,3
3 part. de stéarine			

Les mélanges cités sont *eutectiques* ; d'autres mélanges, en dehors d'un premier point de fusion, en possèdent encore un second plus élevé.

SAPOJN-KOFF a étudié les mélanges binaires de naphtaline avec l'orthonitrophénol, le dinitrophénol, le trinitrophénol (acide picrique) et le trinitrocrésol. En particulier, les deux dernières substances ont donné avec la naphtaline des courbes de fusion remarquables. La naphtaline fond à 80°, le trinitrocrésol à 103° ; la courbe de fusion du mélange a deux minima (76°,4 et 86° environ) et un maximum (124°,5), qui correspond à des quantités *moléculaires* égales des deux parties constituantes.

Dans les *Rapports présentés au Congrès international de Physique*, Vol. I,

p. 363, Paris, 1900, se trouve un mémoire important de ROBERTS-AUSTEN et STANSFIELD sur les alliages. Des détails intéressants sont contenus dans l'ouvrage de GAGES, *Les alliages métalliques*, Paris, Gauthier-Villars (*Encyclopédie scientifique des aide-mémoire*), et dans celui de J. CAVALLIER, *Leçons sur les alliages métalliques*, Paris, 1909.

4. Surfusion. — Nous avons déjà mentionné à la page 600 qu'on peut, en refroidissant lentement un liquide, l'amener à une température bien au-dessous de la température de fusion ou de la température égale à laquelle a lieu ordinairement la solidification. Un liquide surfondu se solidifie instantanément, quand on le secoue fortement ou lorsqu'on l'agite, avec une tige de verre par exemple, quand on y insuffle un filet d'air et, en tout cas, lorsqu'on y jette un petit fragment de la substance solide qui, par fusion, a donné le liquide. On pensait autrefois qu'une condition nécessaire pour la surfusion était le repos complet du liquide. Mais, DESPRETZ et MONTI ont reconnu qu'un liquide peut aussi être surfondu d'une manière notable, pendant qu'il est animé d'un mouvement violent. MONTI refroidissait de l'eau bouillie jusqu'à -7° , durant une agitation très forte et continue. Ceci renverse l'hypothèse de l'équilibre instable dans lequel se trouveraient les molécules d'un liquide surfondu et qui serait détruit par l'action mécanique d'un ébranlement quelconque.

FAHRENHEIT (1724) a remarqué le premier qu'on peut refroidir l'eau au-dessous de 0° . GAY-LUSSAC a montré qu'on peut refroidir l'eau jusqu'à -12° , en la recouvrant d'une couche d'huile. DESPRETZ a même refroidi de l'eau jusqu'à -20° , dans des tubes thermométriques. L'appareil représenté par la figure 164 est très commode pour la démonstration de la surfusion de l'eau. Il se compose d'un thermomètre ordinaire, dont le réservoir est enclâssé dans un tube de verre contenant de l'eau et purgé d'air. Lorsqu'on refroidit lentement la partie inférieure de l'appareil, en la plongeant dans un mélange réfrigérant, ou lorsqu'on l'enveloppe de mousseline imbibée d'éther, l'eau reste facilement surfondue jusqu'à -8° . Si on secoue alors l'appareil, l'eau se congèle instantanément et le thermomètre remonte à 0° . On observe aussi la surfusion de l'eau dans la nature : l'eau de mer, par exemple, est parfois en surfusion et lorsqu'elle se congèle alors brusquement, peut-être sous l'influence du mouvement produit par un poisson, de grandes quantités de glace se forment.

La surfusion s'obtient aisément avec des gouttes de liquide nageant dans un autre liquide, comme dans les expériences connues de PLATEAU (Tome I). DUFOUR a refroidi jusqu'à -20° des gouttes d'eau, nageant dans un mélange de chloroforme et d'huile d'amande. Des gouttes de soufre, dans une solution de chlorure de zinc, peuvent être refroidies jusqu'à 20° , quoique le point de fusion du soufre soit de 110° . Le phosphore, qui fond à 44° , peut être refroidi sous l'eau jusqu'à 25° , sans se solidifier. Il est curieux que le plus petit fragment de phosphore blanc, tombant dans ce liquide surfondu, en détermine la solidification, tandis que le phosphore rouge n'exerce pas la même action.

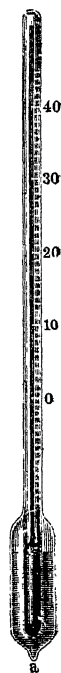


Fig 164

On peut rattacher aux phénomènes précédents la surfusion des sels fondus, tels que le sel de GLAUBER ($\text{Na}^2\text{SO}^4 + 10\text{H}^2\text{O}$), l'hyposulfite de soude ($\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3 + 5\text{H}^2\text{O}$), etc. Mais ici on obtient, par échauffement, des solutions de sels dans l'eau de cristallisation, et, par suite, dans le refroidissement, des solutions surfondues. Lorsqu'on jette dans un tel liquide un petit morceau du sel même qu'il contient, la cristallisation commence sur le champ; après quelque temps, toute la masse s'est solidifiée, en dégageant une quantité de chaleur considérable.

Après avoir décrit brièvement le phénomène de la surfusion d'un liquide, nous allons considérer de plus près les circonstances que l'on observe dans la *solidification* d'un tel liquide. Dans ces derniers temps, de nombreux travaux ont été publiés à ce sujet; il faut citer en première ligne les recherches d'OSTWALD, celles de TAMMANN et des élèves de ces deux savants, et enfin celles de COPPET (1907). Nous devons nous borner à un rapide exposé de ce qui est le plus essentiel.

Lorsqu'on refroidit progressivement un liquide, différents cas peuvent se présenter. Le liquide peut, sans montrer de cristallisation sensible, devenir de plus en plus visqueux, et finalement se changer en une masse *amorphe*, parfois *vitreuse*. Nous avons déjà vu (page 602) que TAMMANN considère l'état d'un tel corps *dur* (*hart*) simplement comme l'état d'un liquide dont la surfusion s'est étendue très loin, mais non comme l'état auquel on doit réserver particulièrement la dénomination de *solide* (*fest*). Dans d'autres cas, le liquide prend l'état vraiment solide, c'est-à-dire cristallin; il y a *cristallisation* et c'est cette transformation qui a été récemment l'objet de nombreuses études. La cristallisation peut avoir lieu d'elle-même, *spontanément*, ou être produite par l'introduction dans le liquide d'une quantité très petite du corps solide.

TAMMANN a considéré 153 substances; parmi elles 59 pouvaient être obtenues à l'état vitreux mentionné ci-dessus; les autres ne pouvaient être autant surfondues, mais cependant toujours de 10 à 20° et plus.

Quand la cristallisation a commencé en un endroit déterminé, elle se propage dans toutes les directions, ou, si le liquide se trouve dans un tube étroit, dans une direction unique et avec une vitesse déterminée. GERNEZ (1882) a le premier étudié cette vitesse; il a trouvé qu'elle est proportionnelle à la grandeur de la surfusion. TUMLIRZ et MOORE ont aussi reconnu que la vitesse de cristallisation croît constamment en même temps que la surfusion.

TAMMANN a établi (1897) que ce résultat ne peut être regardé comme complètement exact. Il a montré, sur une série de substances, que la vitesse de cristallisation, que nous désignerons par v , augmente d'abord en même temps que la surfusion, reste ensuite constante entre des limites de température assez étendues, et enfin diminue. Dans des surfusions considérables, quand la substance devient pâteuse ou même dure, v peut tomber à une valeur insensible, pratiquement nulle.

TAMMANN a en outre fait voir qu'en dehors de la vitesse v , une autre grandeur caractéristique est à envisager, dans la cristallisation d'un liquide surfondu; c'est le *pouvoir de cristallisation*, qui est déterminé par le nombre

n de noyaux ou centres de cristallisation, qui se forment spontanément dans un volume déterminé pendant un temps donné. Cette grandeur augmente en même temps que la surfusion, atteint un maximum, pour diminuer ensuite rapidement. Les maxima de v et de n correspondent à deux températures tout à fait différentes,

Comme exemple frappant, on peut citer le *bétol* (salicylate de naphthyle β , $C^6H^4(OH)COO.C^{10}H^7$), qui fond à 95° . Le maximum de v a lieu vers 75° , celui de n au contraire vers 16° , où v est pratiquement nul. D'autre part, n est nul au-dessus de 30° environ et au-dessous de -2° ; des valeurs importantes de n n'ont été observées qu'entre 20° et 10° , c'est-à-dire dans une surfusion d'environ 75° à 85° . Pour pouvoir déterminer n à une basse température t° , la substance fondue doit être d'abord refroidie jusqu'à la température t° ; mais les noyaux qui se forment alors restent invisibles, car v est presque insensible. Après avoir maintenu la fusion un certain temps à t° , il faut chauffer rapidement jusqu'à 75° environ, température où ne peuvent se former de nouveaux noyaux, mais où ceux déjà formés à t° croissent rapidement, deviennent visibles et peuvent être comptés.

La *pipérine* fond à 129° ; au-dessus de 80° et au-dessous de 0° , n est imperceptible; le maximum de n a lieu à 40° , c'est-à-dire pour une surfusion de 89° ; le maximum de v se produit à 100° environ.

COPPET (1907) a publié une étude très approfondie de la surfusion. Il avait déjà proposé depuis longtemps (1875) une théorie purement cinétique de ce phénomène; il a étendu depuis cette théorie et l'a appliquée en particulier au *salol* (éther phénylique de l'acide salicylique). Non seulement il a fait porter sa théorie sur les corps fondus, mais aussi sur les solutions surfondues, notamment $NaBr + 2H^2O$ et $Na^2SO^4 + 10H^2O$. COPPET a trouvé que le *salol*, qui fond à $42,6^\circ$, peut rester liquide pendant des années à la température ordinaire; une cristallisation spontanée, a été observée à différentes températures comprises entre 7° et 25° . Plus on a échauffé le *salol* liquide, plus longtemps il reste dans l'état liquide. Une agitation violente du *salol* surfondu à 12° et même à 7° n'a jamais provoqué de solidification; le même liquide se solidifie beaucoup plus tard de lui-même à des températures comprises entre 12° et 25° . De petites quantités de *salol* liquide se solidifient plus vite que de grandes.

OSTWALD distingue deux états de surfusion: l'état *métastable*, dans lequel la solidification est seulement provoquée par un fragment solide de la même substance et l'état *labile*, dans lequel il peut y avoir transformation spontanée dans l'état solide.

MIEERS et M^{lle} ISAAC (1907) ont étudié les *mélanges* de *bétol* et de *salol*. Un mélange de 74 % de *salol* et de 26 % de *bétol* cristallise spontanément à 15° (point hypertextique).

WEINBERG (1908) a montré que de beaux cristaux de glace en éventail se forment, quand on plonge dans de l'eau surfondue un tube de verre étroit, dans lequel se trouve un petit morceau de glace.

Nous devons nous borner à ces indications; d'autres travaux sont mentionnés dans la bibliographie.

Tandis que la surfusion des liquides est un phénomène très fréquent et

facile à observer, ce qu'on pourrait appeler la *sursolidification des corps solides* n'a bien été constatée jusqu'ici que dans la naphthaline par BARUS.

5. Variation du volume dans la fusion. — Le passage des corps de l'état solide à l'état liquide et inversement est toujours accompagné d'une variation de volume, qui se produit ou brusquement, ou progressivement, durant un changement très petit de la température dans le voisinage du point de fusion. Pour la plupart des corps, on remarque une *augmentation* de volume pendant la fusion ; le phénomène contraire, c'est-à-dire une *diminution* de volume, ne se rencontre que dans quelques cas et constitue, pour ainsi dire, une exception à la règle générale. Certains corps présentent des *variations de volume irrégulières*, dans le voisinage du point de fusion, lesquelles dénotent des changements dans la structure interne de la substance, qui précèdent le passage de l'état solide à l'état liquide.

La *diminution* de volume de l'eau, dans le passage de l'état solide à l'état liquide, c'est-à-dire quand la glace se change en eau, présente un très grand intérêt. HÅLLSTRÖM (1827) a le premier étudié ce phénomène, en déterminant la densité de la glace et celle de l'eau à 0°. Il a reconnu que le volume de l'eau à 0° est égal à 0,9 du volume de la glace à la même température.

Des recherches très précises sur le volume de la glace et d'autres substances au moment de la fusion ont été effectuées par KOPP (1855), qui s'est servi de l'appareil représenté par la figure 165.

Le liquide à étudier est versé dans un vase en verre ouvert *a a*, qui se trouve dans un vase en verre plus large, rempli d'eau, d'essence de térébenthine ou d'huile d'olive. Ce dernier liquide remplit également une partie du tube capillaire traversant le bouchon de liège qui ferme le second vase. Tout l'appareil est plongé dans de l'huile que l'on chauffe peu à peu. Lorsque la dilatation par la chaleur du vase en verre et du liquide qu'il renferme est connue, on peut déterminer la variation de volume de la substance placée dans le tube *a a*. Ce volume a été déterminé avec un soin particulier, pour des températures voisines du point de fusion de cette substance. Dans l'étude de l'eau, l'appareil était rempli d'essence



Fig. 165 de térébenthine. KOPP a trouvé que 1^{cm³} d'eau à 0° donne 1^{cm³},102 de glace, ou que 1 volume de glace donne 0,908 volume d'eau ; la densité δ de la glace à 0°, par rapport à l'eau à 4°, est par suite $\delta = 0,9073$. PLÜCKER et GEISSLER ont obtenu $\delta = 0,9158$; BRUNNER, $\delta = 0,918$; BUNSEN, $\delta = 0,91674$, en prenant la densité de l'eau à 0° égale à 0,999 88.

DUFOUR a déterminé la densité d'un mélange d'huile et de chloroforme, dans lequel la glace à 0° pouvait demeurer en équilibre indifférent, et il a trouvé $\delta = 0,9178$; il a obtenu pour la grandeur de la dilatation 0,0895, c'est-à-dire $\frac{1}{11}$ environ. ZAKRZEWSKI a répété les expériences de BUNSEN et a trouvé $\delta = 0,91666$.

NICHOLS, BARNES, VINCENT, LEDUC et ROTH ont récemment déterminé la densité de la glace à 0°; ils ont trouvé les nombres suivants :

NICHOLS (1899)	0,9161 (glace artificielle)
» » 	0,9181 (glace de rivière)
BARNES (1901)	0,9166 (glace de rivière)
VINCENT (1902)	0,9160 (glace artificielle)
LEDUC (1906)	0,9176 (glace artificielle)
ROTH (1908)	0,9168 (glace artificielle)

On peut prendre actuellement le nombre 0,9170 comme étant très voisin de la densité de la glace pure à 0°.

PETTERSSON a étudié, au moyen d'un dilatomètre particulier, la congélation de l'eau, de l'acide acétique et de l'acide formique. Différentes substances organiques ont été étudiées par FERCHÉ (benzol), BATTELLI et PALAZZO (naphtaline, etc.), et HEIDWEILLER (1897, benzol, phénol, menthol, thymol, naphtaline et acide stéarique).

En plus de l'eau, les substances suivantes diminuent aussi de volume en fondant : bismuth, antimoine, fonte, alliages de 1 partie de Bi avec 4 parties de Sb ou avec $\frac{1}{4}$ de Na. ARONS a trouvé que l'azotate de potasse éprouve également une diminution de volume en fondant.

ERMANN et en particulier KOPP ont étudié une série de corps, qui se dilatent ou présentent une dilatation irrégulière dans la fusion. Nous donnons ici les résultats les plus intéressants auxquels ces physiciens sont arrivés.

Sur la figure 166, les abscisses représentent les températures, les ordonnées

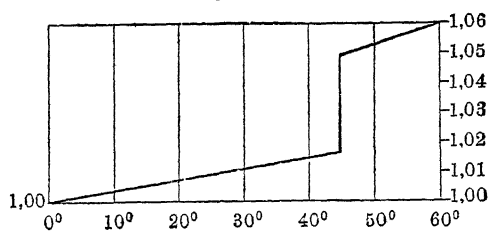


Fig. 166

les variations de volume du *phosphore*. Jusqu'à 44°, le phosphore se dilate régulièrement, le coefficient de dilatation α étant $\alpha = 0,000383$.

La figure 167 donne les variations de volume du *soufre*. Entre 78° et la température de fusion qui est de 115°, le volume est exprimé par la formule $v = a + bt + ct^2$; à 115° se produit un accroissement de volume de 5%. Le soufre liquide se dilate ensuite régulièrement et $\alpha = 0,000460$.

Le volume de la *stéarine* varie d'une manière bizarre, comme le montre la figure 168. Si on prend son volume à 0° pour unité, on constate qu'en dessous de 50° le volume augmente régulièrement jusqu'à 1,038. À 50°, le volume s'abaisse brusquement à 1,0076; il augmente ensuite rapidement et à 60° devient égal à 1,0759. À 60°, la stéarine fond et son volume croît alors jusqu'à 1,129; ensuite, la stéarine fondue se dilate régulièrement et à 80°

atteint le volume 1,150. Le volume de la *cire* ne change pas au moment de la fusion, mais il croît très rapidement entre 35° et le point de fusion qui est de 64°.

L'alliage de Rose (page 611) présente une anomalie tout à fait étrange,

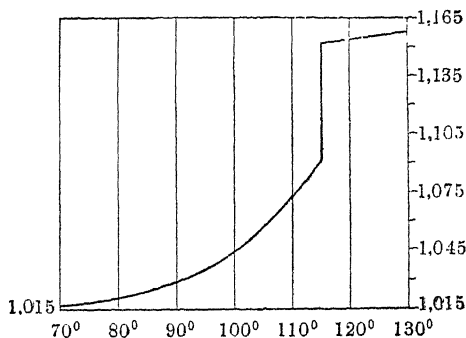


Fig. 167

comme on le voit sur la figure 169, où la ligne OBCEF donne la loi du changement de volume. L'anomalie, qui consiste en une diminution notable du

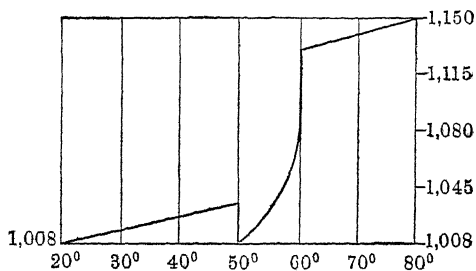


Fig. 168

volume, a lieu entre 44° et 98°. Cet alliage possède sa plus grande densité à 69°, où le volume est bien plus petit qu'à 0°. L'alliage liquide se dilate très régulièrement, la droite EF formant le prolongement de la droite OB.

NIES et WINKELMANN, E. WIEDEMANN, ROBERTS et WRIGHTSON, MALLET,

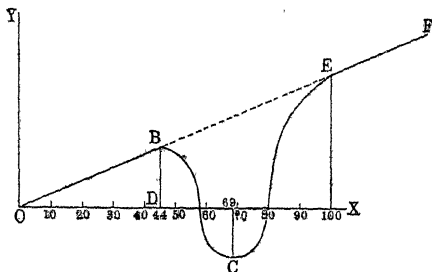


Fig. 169

VINCENTINI et OMODEI, GRUNMACH (Hg. 1902), HESS (1904) et d'autres encore se sont occupés du changement de volume des *métaux* dans la fusion. VINCENTINI et OMODEI ont obtenu, pour la variation Δ du volume dans le passage des

métaux de l'état solide à l'état liquide, les valeurs numériques suivantes, qui expriment cette variation en centièmes du volume lui-même :

	$\Delta \text{ } ^0/\text{ } _0$		$\Delta \text{ } ^0/\text{ } _0$
Pb.	3,39	K.	2,6
Cd	4,72	P.	3,5
Sn	2,80	Hg	3,67
Na	2,5	Bi	— 3,31
			$\Delta \text{ } ^0/\text{ } _0$
Eau	— 9,1	(BLNSEN)	
Acide formique.	12,3	(PETTERSSON)	
Acide acétique	12,6	»	

MALLET avait trouvé $\Delta = 3,7 \text{ } ^0/\text{ } _0$ pour le mercure. GRUNMACH (1902) a reconnu que l'augmentation de volume du *mercure* dans la fusion est de $5,098 \text{ } ^0/\text{ } _0$.

JOLY (1897) a mesuré la dilatation du basalte, de l'augite et de l'orthoclase pendant leur fusion.

BATTELLI a déterminé la variation de volume de quelques substances organiques dans la fusion. Le volume d'un *gramme* de substance augmentant de $(v' - v) \text{ } ^{\text{cm}^3}$ au point de fusion t , on a :

Substance	t°	$v' - v$
Naphtaline	79,2	0,146
Paraffine	56,0	0,078
Spermaceti	43,9	0,098
Nitronaphtaline	56,0	0,078

TOEPLER (1894) a mesuré la variation de volume de différents corps simples dans la fusion. Il a trouvé que l'augmentation de volume d'un gramme de substance est une fonction périodique du poids atomique, qui décroît, dans chacun des groupes du système de MENDÉLÉIEFF, quand le poids atomique croît. Il a confirmé en outre le résultat obtenu par BILLET que le volume de l'iode augmente de $21 \text{ } ^0/\text{ } _0$ dans la fusion.

Hess (1905) a employé une méthode intéressante pour déterminer le changement de volume dans la fusion ; elle repose sur le principe d'ARCHIMÈDE. Le corps à étudier se trouve dans un godet, qui est suspendu à un fil dans un liquide indifférent (eau, huile de paraffine, salpêtre fondu), dont la température est lentement élevée jusqu'au-dessus du point de fusion. La poussée variable a été mesurée avec une balance à ressort de JOLLY (Tome I) et plus tard avec une balance ordinaire très sensible. Hess a trouvé les changements de volume suivants dans la fusion :

Phosphore	Étain	Bismuth	Acide stéarique	Diphénylaminé
+ 3,4 $^0/\text{ } _0$	+ 2,6 $^0/\text{ } _0$	— 3,5 $^0/\text{ } _0$	+ 6,8 $^0/\text{ } _0$	+ 6 $^0/\text{ } _0$

Dans les substances *pures*, le changement de volume a lieu brusquement, c'est-à-dire à une température constante T_0 , qui est précisément la température de fusion. Dans les substances *impures*, l'augmentation rapide du volume commence déjà avant que la température T_0 soit atteinte. Soit maintenant v le volume de la substance à l'état solide, $v + \Delta_1 v$ et $v + \Delta_2 v$ les volumes aux températures T_1 et T_2 . TAMMANN a montré que le point de fusion T_0 de la substance pure peut alors être calculé par la formule

$$T_0 = \frac{T_1 \Delta_1 v - T_2 \Delta_2 v}{\Delta_1 v - \Delta_2 v}.$$

M^{lle} SOBOLEWA a vérifié expérimentalement sur plusieurs substances cette méthode de détermination du point de fusion T_0 d'une substance parfaitement pure, d'après des observations sur la substance impure (achetée dans le commerce ou altérée à dessein), et elle a constaté qu'on obtenait la température T_0 cherchée avec une erreur de $\pm 0^{\circ}, 1$ seulement.

6. Application de la Thermodynamique au cas général du passage d'une substance d'un état à un autre. — Les formules que nous allons établir en premier lieu se rapportent à toute une série de cas différents, où une substance passe d'un état (au sens étroit du mot) à un autre : de l'état solide à l'état liquide, de l'état liquide à l'état gazeux, d'un état allotropique à un autre, etc. Sans rien particulariser d'abord, nous supposerons que la substance, quand on élève sa température, passe d'un certain *premier* état (état solide ou liquide, par exemple) à un certain *second* état (état liquide ou gazeux). Nous considérerons en outre l'unité de poids de la substance à la température t , où une certaine partie μ se trouve dans le *second* état (fondue ou vaporisée, par exemple), la partie $1 - \mu$ subsistant encore dans le *premier* état. *Regardons les grandeurs t et μ comme des variables indépendantes, qui déterminent complètement l'état de la substance.* La pression p et la température t , à laquelle se trouve portée la substance, seront toujours supposées liées par une certaine relation

$$(5) \quad p = f(t).$$

Dans le paragraphe suivant, nous démontrerons rigoureusement qu'une telle dépendance doit exister dans tous les cas où s'applique la théorie actuellement développée. Dans le passage de l'état solide à l'état liquide, la substance que nous considérons ne peut évidemment se trouver qu'à la *température de fusion* t correspondant à la pression p . Nous avons déjà dit à la page 600 que, dans ce cas, $t = F(p)$, d'où $p = f(t)$. De même, pour le passage de l'état liquide à l'état gazeux, où la vapeur est toujours saturante, on sait d'après la Physique élémentaire, que p est une fonction de t , c'est-à-dire que la tension de la vapeur saturante d'une substance donnée n'est fonction que de la température.

Désignons par s et σ les volumes spécifiques de la substance respectivement

dans le premier état et dans le second ; le volume total v occupé par l'unité de poids de la substance est alors

$$(6) \quad v = (1 - \mu)s + \mu\tau = s + \mu(\tau - s).$$

d'où

$$(7) \quad \frac{\partial v}{\partial \mu} = \tau - s,$$

les grandeurs s et τ étant des *fonctions de la température seule*. Lorsqu'on fait varier la température de dt et la quantité de substance, qui se trouve dans le second état, de $d\mu$, on réalise un changement d'état infiniment petit et certainement *réversible* de la substance, auquel sont applicables les deux principes de la Thermodynamique. La quantité de chaleur dQ , qui est absorbée par la substance dans ce changement d'état, peut s'écrire

$$(8) \quad dQ = Xd\mu + Ydt.$$

La signification physique des grandeurs X et Y est facile à définir. Lorsque $t = \text{const.}$, $dQ = Xd\mu$ et on a l'expression de la quantité de chaleur nécessaire pour faire passer la quantité $d\mu$ de la substance du premier état dans le second, sans variation de température. D'autre part $dQ = \rho d\mu$, ρ désignant la *chaleur latente* dans le passage de l'unité de poids de la substance du premier état dans le second et étant une fonction de la température

$$(9) \quad \rho = \varphi(t).$$

Si on compare ces deux expressions de dQ pour $t = \text{const.}$, on voit que

$$(10) \quad X = \rho.$$

Quand, pour $\mu = \text{const.}$, la température augmente de dt , la quantité de chaleur $dQ = Ydt$ sert uniquement à échauffer de dt degrés l'unité de poids de la substance. Désignons par Cdt et $c dt$ les quantités de chaleur nécessaires pour échauffer de dt degrés l'unité de poids de la substance respectivement dans le premier état et dans le second, sous la condition $\mu = \text{const.}$, c'est-à-dire avec la variation de pression qui doit accompagner l'accroissement de température, pour que ce dernier n'entraîne pas le passage de la substance d'un état à un autre; C et c sont donc les *capacités calorifiques* de la substance dans les deux états, sous la condition que le système reste diphasé. Il serait bien entendu plus précis d'écrire C_μ et c_μ au lieu de C et c , conformément à notre notation générale c_x pour la capacité calorifique lorsque x est constant, voir p. 466. On a évidemment

$$(10, a) \quad dQ = (1 - \mu)Cdt + \mu c dt = [C - \mu(C - c)] dt;$$

par suite

$$(11) \quad Y = C - \mu(C - c).$$

La signification physique des coefficients X et Y dans (8) apparaît ainsi nettement, et les formules (8), (10) et (12) donnent

$$(11, a) \quad dQ = \rho d\mu + [C - \mu(C - c)] dt.$$

Les deux principes de la thermodynamique nous ont conduit aux deux formules (42), page 469, et (54), page 508, qui deviennent en faisant $x = \mu, y = t$:

$$(12) \quad \frac{\partial X}{\partial t} - \frac{\partial Y}{\partial \mu} = A \left(\frac{\partial v}{\partial \mu} \frac{\partial p}{\partial t} - \frac{\partial v}{\partial t} \frac{\partial p}{\partial \mu} \right),$$

$$(13) \quad \frac{\partial X}{\partial t} - \frac{\partial Y}{\partial \mu} = \frac{X}{T};$$

on voit facilement que (13) correspond à (56, a), page 509, en remarquant que X et Y figurent ici pour X_t et c_x ; on peut d'ailleurs obtenir encore une troisième formule en égalant les membres de droite de (12) et (13).

Nous avons vu que $X = \rho$, voir (10); la formule (11) donne en outre $\frac{\partial Y}{\partial \mu} = c - C$; en outre, nous devons faire, dans la formule (12), $\frac{\partial v}{\partial \mu} = \sigma - s$, voir (7), et $\frac{\partial p}{\partial \mu} = 0$, puisque p ne dépend que de la température; les relations (12) et (13) donnent ainsi

$$(14) \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + C - c = A(\sigma - s) \frac{\partial p}{\partial t},$$

$$(15) \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + C - c = \frac{\rho}{T},$$

$$(16) \quad \rho = AT(\sigma - s) \frac{\partial p}{\partial t}.$$

Nous nous servirons, dans les Chapitres suivants, de ces *formules fondamentales de la théorie du passage d'une substance d'un état dans un autre*.

Nous allons d'abord établir une expression simple de dQ . L'égalité (15) peut s'écrire

$$c - C = \frac{\partial \rho}{\partial t} - \frac{\rho}{T} = T \frac{\partial \left(\frac{\rho}{T} \right)}{\partial t};$$

portons cette valeur dans (11, a), il vient

$$dQ = Cdt + \mu T \frac{\partial \left(\frac{\rho}{T} \right)}{\partial t} dt + \rho d\mu,$$

ou, comme on le voit facilement,

$$(16, a) \quad dQ = Cdt + Td \left(\frac{\mu \rho}{T} \right);$$

ici le dernier terme renferme la différentielle totale de la grandeur $\frac{\mu \rho}{T}$ par rapport aux variables t et μ , ρ ne dépendant que de t .

Établissons maintenant les intéressantes relations, qui lient les capacités calorifiques C et c aux capacités calorifiques C_p et c_p d'une substance dans deux états différents, à la même pression p et à la même température t sous lesquelles s'effectue le passage de l'un des états dans l'autre. Pour éviter toute confusion, nous mettrons certaines dérivées entre parenthèses et nous ajouterons un indice indiquant la grandeur qui reste constante; nous avons signalé à la page 440 la nécessité de se servir parfois de cette notation.

La grandeur $\frac{\partial p}{\partial t}$, qui entre dans les formules (14) et (16), doit être écrite $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_\mu$, puisque p et t varient sous la condition que $\mu = \text{const.}$, c'est-à-dire sous la condition que t reste la température de la transformation et que le changement d'état ne soit pas accompagné par le passage d'une partie de la substance d'une phase dans une autre. Il ne faut pas confondre cette grandeur $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_\mu$ avec la grandeur $\frac{\partial p}{\partial t}$ qui entrait dans beaucoup de formules du Chapitre III et qu'on aurait pu écrire $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$, puisqu'alors le volume était supposé constant. Nous avons établi à la page 511 la formule générale (60, a)

$$dQ = C_p dt - AT \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p dp.$$

Dans le cas actuel, p et t sont liés par l'équation $p = f(t)$, de sorte qu'on obtient, pour $\mu = \text{const.}$,

$$dQ = C_p dt - AT \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_\mu dt = C dt;$$

on a en outre $v = s$, et par suite

$$(17, a) \quad C = C_p - AT \left(\frac{\partial s}{\partial t}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_\mu.$$

De même

$$(17, b) \quad c = c_p - AT \left(\frac{\partial s}{\partial t}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_\mu.$$

Le dernier facteur est le même dans (17, a) et (17, b), mais le facteur qui le précède est différent; on a en effet $\left(\frac{\partial s}{\partial t}\right)_p = \alpha s_0, \left(\frac{\partial \sigma}{\partial t}\right)_p = \alpha' \sigma_0$, où α et α' sont les coefficients de dilatation sous pression constante, s_0 et σ_0 les volumes spécifiques respectivement dans le premier état et dans le second.

On obtient une formule remarquable, en retranchant (17, b) de (17, a) et en remplaçant la différence $C - c$ par son expression tirée de (15), et $AT \frac{\partial p}{\partial t}$ par son expression tirée de (16). On a alors

$$(17, c) \quad C_p - c_p = \frac{p}{T} - \frac{\partial p}{\partial t} + \left[\left(\frac{\partial s}{\partial t}\right)_p - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial t}\right)_p \right] \frac{p}{\sigma - s},$$

ou

$$(17, d) \quad c_p = C_p + \frac{\partial p}{\partial t} + p \frac{\partial}{\partial t} \log \frac{\sigma - s}{T}.$$

Cette formule permet de calculer c_p pour une vapeur saturante.

La formule (16), page 622, donne

$$(18) \quad \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\rho}{AT(\sigma - s)}.$$

Les formules (17, a) et (17, b) se simplifient, quand on y introduit l'expression (18).

Au début de ce Chapitre, nous sommes parti de l'hypothèse que la température t de la transformation dépend de la pression p et qu'il existe par suite une relation telle que $t = F(p)$ ou $p = f(t)$. *Démontrons maintenant qu'il doit en effet exister une relation entre p et t , et que par suite notre hypothèse est justifiée.* Soient Φ_1 et Φ_2 les potentiels thermodynamiques respectifs de l'unité de poids de la substance dans les deux états; chacun de ces potentiels est une fonction de p et de t . Lorsque la quantité $d\mu$ de la substance passe du premier état dans le second, le potentiel Φ de tout le système varie de la quantité $d\Phi = (\Phi_2 - \Phi_1)d\mu$. Le système se trouve *en équilibre* quand $d\Phi = 0$ (page 529), car si p est donné, le volume v peut changer dans le passage d'un état à un autre. L'équation de condition $d\Phi = 0$ donne $\Phi_2 - \Phi_1 = 0$, ou, plus explicitement, $\Phi_2(p, t) - \Phi_1(p, t) = 0$; c'est l'équation qui lie p et t et qui justifie notre hypothèse $p = f(t)$.

Il est intéressant de déduire (18) de l'égalité $\Phi_2 - \Phi_1 = 0$; on a

$$(19, a) \quad \frac{\partial(\Phi_2 - \Phi_1)}{\partial t} dt + \frac{\partial(\Phi_2 - \Phi_1)}{\partial p} dp = 0$$

Or, les formules (74), p. 524, donnent $\frac{\partial\Phi_1}{\partial t} = -S_1$ et $\frac{\partial\Phi_2}{\partial t} = -S_2$, S_1 et S_2 désignant respectivement les entropies de l'unité de poids de la substance dans les deux états; le premier terme de (19, a) est par suite égal à $-(S_2 - S_1)$. Mais $S_2 - S_1$ représente l'accroissement de l'entropie du système, qui a lieu quand l'unité de poids de la substance passe du premier état au second, et il résulte de la définition de l'entropie que cet accroissement est égal à la chaleur absorbée divisée par T ; cette chaleur étant ρ , on a $S_2 - S_1 = \frac{\rho}{T}$ et par suite

$$(19, b) \quad \frac{\partial(\Phi_2 - \Phi_1)}{\partial t} = -\frac{\rho}{T}.$$

La troisième des formules (74), page 524, dans laquelle v est le volume spécifique (actuellement désigné par s et σ), donne en outre

$$(19, c) \quad \frac{\partial\Phi_1}{\partial p} = As, \quad \frac{\partial\Phi_2}{\partial p} = A\sigma.$$

Si on porte (19, b) et (19, c) dans (19, a) et si on divise par dt , il vient

$$-\frac{\rho}{T} + A(\sigma - s)\frac{\partial p}{\partial t} = 0;$$

c'est précisément l'équation (18) qui donne

$$(20) \quad dt = \frac{AT(\sigma - s)}{\rho} dp.$$

7. Influence de la pression sur le point de fusion. — Nous allons appliquer les formules établies dans le paragraphe précédent au cas où une substance passe de l'état solide à l'état liquide. Alors, p est la pression sous laquelle se trouve la substance en partie solide, en partie liquide; t est la température de fusion correspondant à la pression p , ρ la chaleur latente de fusion, s et σ respectivement les volumes spécifiques de la substance solide et de la substance liquide. La différence $s - \sigma$ est, en général, une grandeur petite comparativement à s et σ ; si on choisit, comme unité de poids et de volume, le kilogramme et le mètre cube, on a, par exemple, pour l'eau $\sigma = 0,001$, pour la glace $s = 0,001091$, et C et c sont les capacités calorifiques de la glace et de l'eau lorsque la variation de température de 1° est accompagnée de la variation de pression déterminée par la relation $p = f(t)$.

La formule (16) ou (20) permet de calculer l'influence de la pression sur le point de fusion. La différence $\sigma - s$ est, comme nous l'avons dit, une grandeur petite, et l'expérience confirme que de grandes variations de la pression p produisent des variations relativement très petites de la température t . Nous pouvons par suite, dans de larges limites de variation de la pression, admettre que dt est proportionnel à dp , et considérer la formule (20) comme exacte, non seulement pour des variations petites de pression, mais même pour de très grands accroissements finis. Soit θ la variation de la température de fusion produite par une variation de la pression d'une atmosphère, c'est-à-dire de 10333 kilogrammes par mètre carré de surface; nous avons alors

$$(21) \quad \theta = 10333 \frac{AT(\sigma - s)}{\rho}.$$

Les formules (20) et (21) conduisent immédiatement à un résultat important. Les grandeurs A et T sont essentiellement positives; la chaleur latente de fusion ρ est positive pour tous les corps étudiés et, par suite, le signe de la grandeur θ dépend de celui de la différence $\sigma - s$. Si $\sigma > s$, on a $\theta > 0$; si $\sigma < s$, on a $\theta < 0$. On déduit de là la proposition suivante :

Lorsque la fusion d'une substance est accompagnée d'une augmentation de volume ($\sigma < s$, cas ordinaire), le point de fusion monte quand la pression croît; une substance déjà fondue peut se resolidifier par une élévation de pression.

Lorsque la fusion d'une substance est accompagnée d'une diminution de volume ($\sigma > s$, cas rare : eau, Bi, fonte, etc., voir § 5), le point de fusion baisse quand la pression croît; une substance déjà solidifiée peut redevenir liquide par une élévation de pression.

On peut dire qu'en général la pression favorise le maintien de l'état auquel correspond le plus petit volume.

Pour la plupart des corps, le point de fusion monte donc, quand la pression augmente. L'inverse a lieu pour la glace. Sous une forte pression la

glace fond et on a de l'eau, mais non de la glace, aux températures en dessous de 0° . JAMES THOMSON (1849) et CLAUSIUS (1850) sont arrivés les premiers à ce résultat; W. THOMSON (LORD KELVIN, 1850) l'a vérifié par voie expérimentale. La formule (21) permet de calculer θ . Dans le passage de la glace en eau, le volume de 1^{kg} d'eau est $\tau = 0^{\text{m}},001$, celui de la glace $s = 0,001091$; en outre, $A = \frac{1}{426}$, $T = 273$, et $\rho = 80$ (voir plus loin); si on porte ces valeurs dans la formule (21) on obtient

$$(22) \quad \theta = -0^{\circ},00753$$

Le point de fusion de la glace baisse donc de 1° , quand la pression augmente de $132^{\text{atm}},8$.

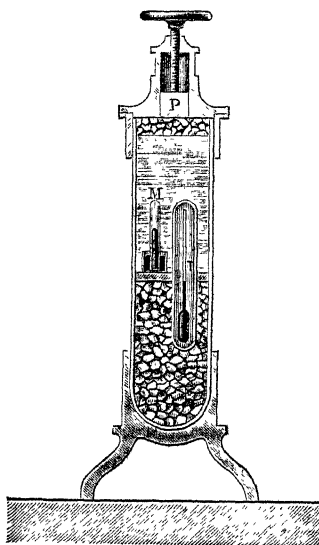


Fig 170

Pour la vérification de cette conséquence théorique, W. THOMSON s'est servi de l'appareil représenté, en partie schématiquement, par la figure 170. Un vase en verre est rempli de glace et d'eau; il renferme un manomètre à air M et un thermomètre à éther très sensible T, qui permet de déterminer la température entre $-0^{\circ},6$ et $1^{\circ},1$ à $\frac{1}{150}$ de degré près. Le thermomètre est placé dans une enveloppe épaisse, qui soustrait son réservoir à l'influence de la pression. Le piston P sert à augmenter la pression, qui est mesurée à l'aide du manomètre M. Pour chaque valeur de la pression s'établit une température de fusion, c'est-à-dire un état d'équilibre correspondant à la pression donnée. Les résultats des observations sont indiqués dans le tableau suivant :

Pression	Δt observé	Δt calculé
1 atmosphère	$0^{\circ},00$	$0^{\circ},00$
8,1 »	$-0^{\circ},0575$	$-0^{\circ},0535$
16,8 »	$-0^{\circ},1287$	$-0^{\circ},1190$

D'après ce tableau, la variation du point de fusion, quand la pression croît d'une atmosphère, est $\theta = -0,00812$, ce qui concorde d'une manière remarquable avec le nombre (22).

DEWAR a trouvé $\theta = -0,0072$ dans ses expériences; il a élevé la pression jusqu'à 700 atmosphères. GOOSSENS au contraire a abaissé la pression et il a constaté que, sous une pression de 5^{mm} , la glace fond à $+0^{\circ},0066$. AMAGAT a observé que lorsque de la glace se transforme complètement en eau par

compression, cette dernière reste liquide, quand la pression redevient normale : on a évidemment affaire ici à une surfusion de l'eau.

Mousson a montré que l'eau, sous une pression très élevée, reste liquide jusqu'à -18° , ou plus exactement que la glace fond même à -18° . Son appareil est représenté en coupe sur la figure 171. Dans le prisme d'acier A est percé un canal, où se trouve un cylindre de cuivre *g*; contre ce cylindre appuie la tige d'acier D, avec laquelle peut être exercée une très grande pression, en faisant tourner l'écrou E au moyen d'un long levier. L'appareil est d'abord renversé, de manière que C se trouve en haut, E en bas. Les parties C et *c* sont enlevées et le tube en A est rempli d'eau, dans laquelle on plonge un petit cylindre de cuivre *d*. Le tube est alors refroidi et l'eau congelée; on met en place le cône *c* et la vis C, et tout l'appareil est ramené dans la position indiquée sur la figure. L'appareil est ensuite entouré d'un mélange réfrigérant et on exerce une pression considérable sur le cylindre de glace, en faisant tourner très lentement l'écrou E. Quand, au bout d'un certain temps, on dévisse la vis C, on constate que le cylindre *d* se trouve à l'ouverture inférieure du canal, ce qui démontre que la glace a fondu pendant l'expérience, bien que sa température soit descendue jusqu'à -18° . Mousson pense avoir atteint, dans ses expériences, une pression de 13000 atmosphères.

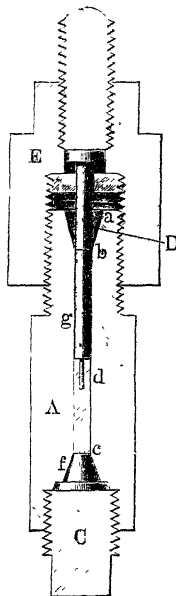


Fig. 171

Les recherches les plus précises sur la courbe de fusion de la *glace* sont dues à TAMMANN (1897 et 1900). Dans ses premières expériences (1897), il a prolongé la courbe de fusion jusqu'à $p = 2\,177^{\text{atm}}$, la température correspondante étant $t = -40^{\circ},5$. Des expériences plus récentes (1900) lui ont montré qu'il se passe alors des phénomènes assez complexes; les résultats remarquables, auxquels il est parvenu, seront indiqués au § 10 de ce Chapitre.

BOTTOMLEY a imaginé une expérience intéressante, qui repose sur la fusion de la *glace* par l'action d'une pression. Un morceau de *glace* épais et allongé est disposé horizontalement de façon à s'appuyer par ses extrémités sur des supports convenablement élevés. Au milieu du morceau de *glace* est posé un fil métallique et à ce fil, dont les extrémités sont réunies, on suspend un poids lourd, qui exerce par suite une pression dirigée du haut vers le bas sur la *glace*. Le fil pénètre peu à peu dans la *glace* et finalement tombe avec le poids, quand il a coupé complètement le morceau de *glace* de haut en bas. Bien que celui-ci ait été entièrement traversé, on constate à la fin de l'expérience qu'il est resté entier. L'explication de ce phénomène est la suivante. La *glace* fond continuellement sous le fil, parce que la pression exercée par ce dernier, rapportée à l'unité d'aire, est très grande. Le fil s'enfonce par suite de plus en plus; au-dessous du fil se trouve à chaque instant de la *glace* fondante et au-dessus de l'eau qui vient de se former. Mais cette der-

nière se recongèle, en cédant, à travers le fil, sa chaleur latente de solidification à la glace, qui fond au-dessous ; cette chaleur remplit donc le rôle de chaleur latente de fusion. On comprend ainsi pourquoi le fil doit être bon conducteur de la chaleur, et pourquoi l'expérience ne peut réussir, quand le fil métallique est remplacé par une cordelette, par exemple. La température de la glace doit être égale à 0° : si on saupoudre la glace de sel de cuisine, ce qui produit un abaissement de température, l'expérience ne réussit pas. Une théorie mathématique de ce phénomène a été proposée par ORNSTEIN (1906) ; elle a été soumise à une vérification expérimentale par MEERBURG (1907). L'accord existe bien au point de vue qualitatif, mais non au point de vue quantitatif ; la vitesse, avec laquelle le fil chargé traverse la glace, est plus petite que celle donnée par la théorie.

La propriété de la glace que nous venons de considérer explique sa *plasticité*, qui n'est autre chose que sa *fluidité* (Tome I) sous forte pression. Il suffit de presser l'un contre l'autre deux morceaux de glace avec les mains, pour qu'ils se soudent en un seul bloc ; la glace fond en effet un peu aux surfaces en contact, dans la compression, et l'eau formée se recongèle quand

la pression cesse. Si on soumet des fragments de glace à une forte pression, on obtient un bloc unique de glace transparente, dont la forme peut être quelconque. Nous ne nous arrêterons pas sur l'importance, attribuée à cette propriété de la glace dans le mouvement des glaciers, d'autant que cette question est encore controversée ; on trouvera des détails à ce sujet dans les ouvrages et mémoires de TYNDALL, FORBES, HANON MOSLEY, M'CONNEL et KIDD, BROWNE, KOCH et KLOCKE, PFAUNDLER, PFAFF, HESS, etc.

LAMPA (1902) a étudié une solution de 3^{er} de NaCl dans 100^{me} d'eau et une solution de 3^{er},42 de sucre dans 100^{me} d'eau ; il a trouvé les valeurs suivantes pour θ :

Eau pure.	$\theta = -0^{\circ},0075$
Solution de NaCl	$\theta = -0^{\circ},0090$
Solution de sucre	$\theta = -0^{\circ},0089$;

θ est donc plus grand pour les solutions que pour l'eau pure.

Dans la plupart des substances, le point de fusion, comme nous l'avons vu, monte lorsque la pression augmente ; une substance déjà fondue se solidifie de nouveau sous une pression suffisante. BUNSEN (1857) a mis en évidence ce phénomène, au moyen de l'appareil représenté par la figure 172. Un tube en verre ABCD à paroi épaisse, renflé en son milieu et soudé aux deux extrémités, renferme en D la substance à étudier ; sous celle-ci se trouve du mercure et au-dessus de ce dernier, en BA, de l'air. La partie BA est calibrée et sert de manomètre pour la détermination de la pression à l'intérieur de l'appareil.

La partie inférieure de l'appareil est plongée jusqu'au point C dans de l'eau, dont la température est un peu plus élevée que la température

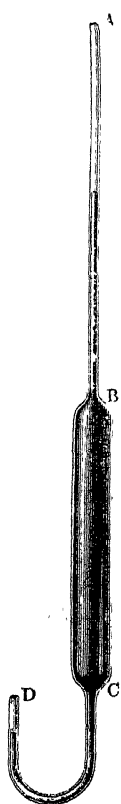


Fig. 172

de fusion de la substance étudiée, laquelle fond par suite en D. L'appareil est ensuite enfoncé plus profondément dans l'eau, de sorte que le mercure se dilate dans la partie élargie, monte dans le tube BA et comprime l'air, dont la pression se transmet par le mercure à la substance étudiée. Cette dernière se resolidifie, bien que la température soit plus haute que le point normal de fusion de la substance. En faisant varier la pression p , qui est mesurée avec le manomètre BA, et la température de l'eau, BUNSEN a pu déterminer la température de fusion t sous diverses pressions p . Il a fait des expériences avec le blanc de baleine et avec la paraffine et a obtenu les nombres suivants :

Blanc de baleine		Paraffine	
Pression	Point de fusion	Pression	Point de fusion
1 atmosphère. . .	47°,7	1 atmo-phère. . .	46°,3
29 » . . .	48°,3	85 » . . .	48°,9
96 » . . .	49°,7	100 » . . .	49°,9
141 » . . .	50°,5		
156 » . . .	50°,9		

HOPKINS a effectué des expériences analogues; il a trouvé les points de fusion suivants :

Pression	Blanc de baleine	Cire	Stéarine	Soufre
1 atmosphère. . .	51°,0	64°,5	72°,5	107°,0
519 » . . .	60°,0	74°,5	73°,6	135°,2
792 » . . .	80°,2	80°,2	79°,6	140°,5

On ne peut guère considérer ces nombres comme exacts.

BATTELLI, AMAGAT, DAMIEN, DE VISSER, DEMERLIAC, BARUS, FERCH, MACK, LAMPA, WISCHESLAWTSEFF, HEYDWEILLER et d'autres encore, mais en particulier TAMMANN, se sont occupés de la même question.

BATTELLI a étudié une série de substances organiques et les alliages de WOOD et de LIPPOWITZ (page 611). En déterminant, pour ces substances, la chaleur latente de fusion ρ et la variation $\sigma - s$ du volume spécifique au moment de la fusion, il a pu comparer les valeurs de θ qui ont été observées avec celles que la formule (21), page 625, permet de calculer. La concordance est très satisfaisante, comme le montre le tableau suivant, qui se rapporte à des observations faites avec $p = 8$ atmosphères.

Substance	θ observé	θ calculé
Paraffine.	0°,0280	0°,0300
Spermaceti	0,0205	0,0185
Naphtaline	0,0353	0,0344
Nitronaphtaline.	0,0245	0,0237
Paratoluidine	0,0127	0,0121
Diphénylamine.	0,0231	0,0221
Naphtylamine	0,0163	0,0143
Alliage de LIPPOWITZ	0,0039	0,0047
Alliage de WOOD	0,0026	0,0029

DE VISSER a trouvé $\theta = 0°,024,4$ pour l'acide acétique, tandis que la théorie donne le nombre $\theta = 0°,0242$.

BARUS a obtenu, pour la *naphtaline*, les points de fusion suivants à diverses pressions :

$$\begin{array}{rcccccc} p = & 1 & 80 & 277 & 567 & 1435 \text{ atm.} \\ t = & 79°,2 & 83° & 90° & 100° & 130°. \end{array}$$

MACK (1898) a trouvé pour le même corps :

$$\begin{array}{rcccccc} p = & 150 & 675 & 1045 & 1500 & 1775 & 2140 \text{ a'm.} \\ t = & 86°,4 & 103°,6 & 115°,25 & 130°,25 & 139°,45 & 150°,6. \end{array}$$

DAMIEN a effectué de très intéressantes expériences, en partie sur les mêmes corps que BATTELLI, en élevant la pression jusqu'à 200 atmosphères. Il a trouvé que θ varie en fonction de p suivant une formule telle que la suivante :

$$(22, a) \quad \theta = a(p - 1) - b(p - 1)^2.$$

Les valeurs numériques des coefficients a et b sont les suivantes :

Substance	a	b
Paraffine.	0,029776	0,0000523
Cire	0,020523	0,0000130
Naphtaline	0,033840	0,0000155
Nitronaphtaline.	0,021056	0,0000610
Paratoluidine	0,014215	0,0000430
Diphénylamine.	0,024156	0,0000850
Naphtylamine	0,017012	0,0001030

Le second terme de la formule (22, a) est négatif pour ces substances ; nous devons par suite avoir $\theta = 0$, pour une certaine valeur $p = P$; mais, pour

$p > P$, l'augmentation de la température doit être remplacée par une diminution, c'est-à-dire que, pour $p > P$, les substances précédentes acquièrent les propriétés de l'eau, elles se contractent en fondant. Pour la pression $p = P$, on a $\tau = s$; autrement dit, le passage de l'état solide à l'état liquide a lieu sans variation de volume. Connaissant a et b , il est facile de trouver la valeur $p = P$, pour laquelle $\theta = 0$. Ainsi, au moyen des résultats de DAMIEN, on obtient par la nitronaphtaline $P = 175^{\text{atm}}$, pour la paratoluidine $P = 166^{\text{atm}}$, pour la naphtylamine $P = 83^{\text{atm}}$, 5. Les expériences directes de DAMIEN ont confirmé que le point de fusion de cette dernière substance s'élève d'abord en même temps que la pression augmente, mais baisse ensuite, et que, pour $p = 173^{\text{atm}}$, il est même plus bas que le point de fusion normal pour $p = 1^{\text{atm}}$.

Si la formule de DAMIEN pouvait être considérée comme exacte pour de hautes pressions, elle indiquerait que la naphtylamine, par exemple, devient liquide à 7° , sous une pression de 700^{atm} . DEMERLIAC (1897) a trouvé, en général, des résultats analogues à ceux de DAMIEN; mais il conteste l'abaissement du point de fusion sous de fortes pressions. La formule (21) a été confirmée par ses observations dans un domaine complet. En 1898, a paru un travail de HEYDWEILLER, qui a reconnu, contrairement à DAMIEN, que θ est proportionnel à p , même aux pressions les plus élevées. Citons quelques-unes de ses valeurs numériques; dans le tableau suivant, sont indiquées les températures de fusion normales (t_n), celles sous la pression p (t_p) et les différences $\theta = t_p - t_n$.

Substance	t_n	t_p	θ	p atm.
Paratoluidine . . .	39°,9	62°,0	22°	1 200
Menthol	41°,3	60°,0	19°	1 000
Diphénylamine. . .	52°,6	122°,5	70°	3 500
Acide stéarique. . .	67°,8	109°,0	41°	1 700

LUSSANA (1902) a trouvé, pour le *phosphore*,

$$t = 44^{\circ},24 + 0,0308 p - 0,000\,0007 p^2,$$

où p est exprimé en atmosphères.

POUSCHINE (1905) a étudié $\text{Cd}(\text{AzO}^3)^2$, $4 \text{H}^2\text{O}$; il a obtenu

$$t = 58^{\circ},7 + 0,00813 p - 0,000\,0005 p^2,$$

où p est mesuré en kilogrammes par centimètre carré. Pour $p = 2900$, on a $t = 78^{\circ},1$.

Nous mentionnerons encore les expériences d'AMAGAT, qui a réussi par pression à amener à l'état solide à la température ordinaire le tétrachlorure de carbone (CCl_4). Il a trouvé les points de fusion suivants :

Pression . . .	1	210	620	500	1 160 atm.
Point de fusion.	$-24^{\circ},7$	$-19^{\circ},5$	0°	$+10^{\circ}$	$+19^{\circ},5$.

De nombreux auteurs se sont livrés à des considérations *théoriques* sur la fusion et la solidification; nous citerons seulement ici BRILLOUIN (1898) et HULETT (1899); ce dernier a envisagé entre autres les substances que LEHMANN a appelées des cristaux liquides (Tomes I et II).

Grâce aux travaux de TAMMANN, également remarquables au point de vue expérimental et au point de vue théorique, la question qui nous occupe est entrée dans une phase tout à fait nouvelle depuis 1897.

Nous remarquerons d'abord que TAMMANN tient pour inexact, au point de vue *quantitatif*, les résultats obtenus par DAMIEN, bien qu'il arrive aussi lui-même, comme nous le verrons tout à l'heure, à ce résultat *qualitatif* que la température de fusion T doit commencer à décroître pour une certaine pression très élevée P ; mais les pressions indiquées par DAMIEN sont beaucoup trop basses et l'erreur qu'il a commise paraît due à ce qu'il réalisait la pression avec de l'air comprimé; cet air se dissolvait dans la substance étudiée et le point de fusion se trouvait abaissé.

Nous avons déjà eu plusieurs fois (pages 602 et 614) l'occasion de parler des idées de TAMMANN sur ce qu'on doit appeler un corps *solide (fest)*. Nous avons vu que, d'après lui, un corps cristallin peut seul être dit solide, que les corps amorphes doivent être considérés comme des liquides surfondus et qu'un passage continu de l'état solide, c'est-à-dire cristallin, à l'état liquide ou amorphe est impossible. TAMMANN a étudié théoriquement et expérimentalement la fonction $p = f(t)$. Dans le plan (p, t) , la relation $p = f(t)$ se

traduit par une courbe, qui représente tous les états possibles du système diphasé solide-liquide; TAMMANN affirme que cette courbe doit être *fermée*.

Soit AB (fig. 173) la courbe de la vapeur saturante; dans l'équation $p = \varphi(t)$ de cette courbe, p est la tension de la vapeur saturante à la température t . A gauche de cette courbe se trouve le domaine de la vapeur pure, non saturante, à droite le domaine de l'état liquide. La courbe AB

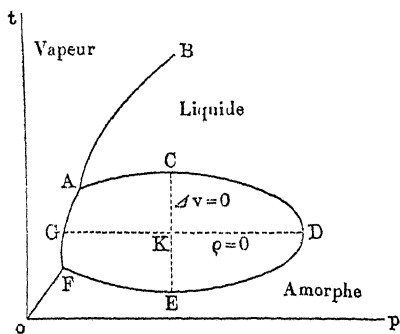


Fig. 173

se termine au point critique B ; au-dessus de ce point, c'est-à-dire pour t encore plus élevé, le liquide et la vapeur se transforment l'un dans l'autre d'une façon continue.

AC est la courbe de fusion qui, comme nous l'avons vu, donne, pour la plupart des corps quand la pression p augmente, des valeurs croissantes de la température de fusion t . Au-dessus de AC , la substance est liquide, au-dessous elle est solide, c'est-à-dire cristallisée.

TAMMANN pense que la courbe de fusion est fermée ($ACDEFA$), autrement dit que le domaine de l'état cristallin, qu'elle limite, est borné de toutes parts. Au-dessus de ACD , la substance est liquide; à droite de CDE , elle passe à l'état amorphe; au-dessous de FED , elle peut être vitreuse; à gauche de FA ,

(pression très faible), on a de nouveau de la vapeur. D'aucun côté, l'état cristallin ne peut être obtenu par *continuité*, c'est-à-dire sans changement de volume ou sans variation de la provision d'énergie. A tous les points de l'aire ACDEFA correspond non seulement l'état cristallin, mais aussi l'état de liquide surfondu.

L'équation (16) donne

$$(23) \quad \frac{dt}{dp} = \frac{AT\Delta v}{\rho},$$

en écrivant Δv pour le changement de volume $\tau - s$ dans la fusion.

La courbe frontière doit se composer de quatre parties. En AC, on a $\Delta v > 0$ et $\rho > 0$, par suite $\frac{dt}{dp} > 0$. En C, on obtient $\Delta v = 0$, mais $\rho > 0$, $\frac{dt}{dp} = 0$. Ensuite, la courbe doit se rapprocher de l'axe des abscisses, autrement dit le point de fusion doit baisser quand la pression monte; en même temps $\Delta v < 0$. En D, on a $\rho = 0$, mais toujours $\Delta v < 0$ et $\frac{dt}{dp} = \infty$. En DE, on a $\Delta v < 0$ et $\rho < 0$; en E, $\Delta v = 0$, $\rho < 0$ et $\frac{dt}{dp} = 0$; enfin en EF, $\Delta v > 0$, $\rho < 0$. On a donc partout, en ACD, $\rho > 0$, et en DEF, au contraire, $\rho < 0$; en AC et EF, $\Delta v > 0$ et en CDE, au contraire, $\Delta v < 0$.

En tous les points d'une certaine courbe *neutre* CE, on a $\Delta v = 0$, c'est-à-dire que la cristallisation du liquide surfondu a lieu sans changement de volume, et de même, en tous les points d'une certaine autre courbe DG, sans variation d'énergie ($\rho = 0$). Au point K, $\Delta v = 0$ et $\rho = 0$; pourtant ce ne serait pas, comme TAMMANN l'a montré, un point critique analogue au point B.

Pour étudier aussi la question expérimentalement, TAMMANN a construit la courbe de fusion pour un très grand nombre de substances et a trouvé que t peut toujours s'exprimer en fonction de p par une formule telle que

$$(24) \quad t = c + ap - bp^2.$$

Le dernier terme est toujours négatif; la courbe de fusion tourne donc toujours sa concavité du côté de l'axe des pressions. Par extrapolation, il était possible de déterminer les coordonnées du point C, c'est-à-dire la température de fusion maxima et la pression correspondante. Nous n'aborderons pas les nombreux détails intéressants de cet ordre de recherches et nous nous contenterons de citer quelques résultats. TAMMANN a trouvé, par exemple, pour le diméthyléthylcarbinol,

$$t = -10,3 + 0,01911 p - 0,00000214 p^2,$$

où la pression p est exprimée en kilogrammes par centimètre carré. Le point C a pour coordonnées $p = 4500^{\text{kg}}$ et $t = 35^\circ$. Pour le *phosphore*, on a

$$t = 43,93 + 0,0280 p - 0,000001 p^2,$$

et les coordonnées du point C sont $p = 144\,000^{\text{ks}}$, $t = 251^{\circ}$. Pour la *naphthaline*,

$$t = 79,95 + 0,0366 p - 0,0000018 p^2;$$

et au point C, on a $p = 11\,500^{\text{ks}}$, $t = 261^{\circ}$. Pour la *benzine*,

$$t = 5,3 + 0,02826 p - 0,00000185 p^2;$$

au point C, $p = 7620^{\text{ks}}$ et $t = 113^{\circ}$.

Pour le sel de GLAUBER ($\text{Na}^2\text{SO}^4 + 10\text{H}^2\text{O}$), TAMMANN a réussi à atteindre le point C et même à le dépasser; on a

$$t = 32,6 + 0,000507 p - 0,00000055 p^2;$$

le maximum du point de fusion correspond à $p = 400^{\text{ks}}$ et il n'est que de $0^{\circ},1$ plus élevé que le point de fusion pour $p = 1^{\text{ks}}$. Des expériences directes ont montré qu'à $31^{\circ},5$ la pression de fusion est comprise entre 2000 et 2800^{ks} , probablement plus près de la première limite; à $30^{\circ},0$ la pression de fusion est inférieure à 3000^{ks} .

Nous parlerons à la fin de ce Chapitre d'autres recherches de TAMMANN sur le passage d'une substance de l'état cristallin à un autre état.

Pour finir, nous indiquerons une formule que NEGREANU (1905) a déduite des expériences de BATTELLI et de DEMERLIAC et qu'il a fait reposer aussi sur des considérations thermodynamiques. Soient T_1 et T_2 les températures absolues de fusion d'une substance aux pressions p_1 et p_2 , T_1' et T_2' les mêmes températures pour une autre substance. On a alors la relation

$$T_1 : T_2 = T_1' : T_2' = \text{const.};$$

le rapport des deux températures considérées est indépendant de la nature de la substance. On en déduit que

$$T_1 : T_1' = T_2 : T_2' = \text{const.},$$

et le nouveau rapport qui figure ici est indépendant de la pression.

8. Les capacités calorifiques C et c relatives à l'état solide et à l'état liquide. — Les grandeurs C et c, qui entrent dans les formules (14) et (15), page 622, sont respectivement les capacités calorifiques d'une substance à l'état solide et à l'état liquide, sous la pression variable qui est déterminée par l'équation $p = f(t)$, c'est-à-dire par la condition qu'une variation de la température t soit accompagnée d'une variation de pression telle que la nouvelle température soit de nouveau la température de fusion de la substance. Nous avons établi pour C et c les formules (17, a) et (17, b), page 623,

$$(25) \quad \begin{cases} C = C_p - AT \left(\frac{\partial s}{\partial t} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial t} \right)_p, \\ c = c_p - AT \left(\frac{\partial \sigma}{\partial t} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial t} \right)_p, \end{cases}$$

où C_p et c_p sont respectivement les capacités calorifiques de la substance à l'état solide et à l'état liquide sous pression constante, s et σ les volumes spécifiques. Nous pouvons maintenant calculer C et c pour différents corps, par exemple pour la *glace* et l'*eau*. Nous avons pour l'eau

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial t}\right)_p = \alpha' \sigma_0 = -0,000062 \times 0,001 = -0,000000061,$$

α' étant le coefficient de dilatation calorifique de l'eau à 0° et σ_0 le volume spécifique, c'est-à-dire le nombre de mètres cubes occupés par un kilogramme d'eau à 0° . On a de même pour la glace

$$\left(\frac{\partial s}{\partial t}\right)_p = \alpha s_0 = 0,000153 \times 0,00109 = 0,000000167.$$

En outre, pour l'eau $c_p = 1$, pour la glace $C_p = 0,48$. Enfin nous avons vu que, dans la transformation de la glace en eau, $\Delta t = \theta = -0,00733$, quand p varie d'une atmosphère. Si on mesure p en kilogrammes par mètre carré de surface, on obtient $\Delta t = -\frac{0,00733}{10333} \Delta p$, ou

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_p = \frac{10333}{0,00733}.$$

En portant ces valeurs dans les formules (25), on trouve

$$\begin{array}{lll} (25, a) & \text{pour l'eau} & c = c_p - 0,055 = 0,945, \\ (25, b) & \text{pour la glace} & C = C_p + 0,151 = 0,631. \end{array}$$

9. Chaleur latente de fusion. — Nous avons introduit au début de ce Chapitre la notion de chaleur latente de fusion et cette grandeur ρ est entrée dans beaucoup de nos formules. Nous allons indiquer les méthodes employées pour la déterminer et quelques-uns des résultats obtenus.

La chaleur latente de fusion s'obtient par l'une quelconque des méthodes calorimétriques que nous avons exposées dans le Chapitre sur la détermination de la capacité calorifique. Ordinairement, on emploie la *méthode des mélanges* (page 191); on peut cependant aussi se servir du calorimètre de BUNSEN (page 185), de la méthode du refroidissement (page 203), etc. La dernière des méthodes mentionnées a été utilisée par RUBBERG.

Deux cas sont à distinguer, quand on emploie la méthode des mélanges.

I. Quand la température de fusion t_0 est *plus basse* que la température du liquide (ordinairement l'eau) dans le calorimètre, on introduit dans ce dernier un poids P du *corps solide* à la température $t_1 < t_0$. Soient c_1 et c_2 les capacités calorifiques de la substance à l'état solide et à l'état liquide sous pression constante, c'est-à-dire C_p et c_p du paragraphe précédent, θ_1 la température initiale du calorimètre, θ_2 sa température finale ($\theta_2 < \theta_1$). Soit enfin c la somme des capacités calorifiques de tous les éléments du calorimètre, y

compris le liquide qu'il renferme. La chaleur latente cherchée ρ s'obtient par l'égalité :

$$(26) \quad Pc_1(t_0 - t_1) + P\rho + Pc_2(\theta_2 - t_0) = c(\theta_1 - \theta_2) = Q,$$

où Q désigne en général la quantité de chaleur reçue par le calorimètre, quand celle-ci n'est pas déterminée par une expression de la forme $c(\theta_1 - \theta_2)$, comme c'est le cas, par exemple, avec le calorimètre de BUNSEN.

II. Quand la température de fusion t_0 est *plus élevée* que la température initiale θ_1 du calorimètre, on introduit, dans ce dernier, la substance *liquide* à la température $t_1 > \theta_1$; cette substance se solidifie dans le calorimètre et se refroidit jusqu'à la température finale θ_2 . La grandeur cherchée ρ est donnée par l'égalité :

$$(26, a) \quad Pc_2(t_1 - t_0) + P\rho + Pc_1(\theta_2 - t_0) = c(\theta_2 - \theta_1) = Q.$$

Il faut, bien entendu, faire toutes les corrections nécessaires, et employer les méthodes calorimétriques exactes, qui ont été indiquées dans le Chapitre sur la capacité calorifique des corps. Lorsque le calorimètre renferme de l'eau et qu'on y plonge de la *glace* à 0° en vue de déterminer la chaleur latente de fusion de cette dernière, on a $t_1 = t_0 = 0^\circ$; quand une grande exactitude n'est pas indispensable, on peut poser $c_2 = 1$, de sorte que l'égalité (26) prend la forme plus simple

$$(26, b) \quad \rho + P\theta_2 = c(\theta_1 - \theta_2).$$

Dans des mesures exactes, il faut prendre pour c , c_1 et c_2 les capacités calorifiques *moyennes* des substances, à l'intérieur des intervalles où varient les températures.

La chaleur latente de fusion ρ est exprimée en calories; par suite, tout ce qui a été dit aux pages 174 à 184, sur l'insuffisance de la définition de la calorie, a ici une grande importance. Selon la calorie que l'on prend comme unité de quantité de chaleur, on obtient pour ρ des valeurs numériques différentes.

La chaleur latente de fusion ou de solidification doit dépendre de la température t_0 à laquelle le passage de la substance d'un état à un autre a lieu, la *pression extérieure p étant supposée rester toujours la même*. Nous rappellerons que le phénomène de la *surfusion* (page 613) indique une variation possible de la température de solidification t_0 .

Il est facile de trouver comment la grandeur ρ dépend de t_0 . Supposons que l'unité de poids d'un liquide, dont la capacité calorifique est c_2 , soit à la température t_2 et qu'en passant à l'état solide, la température devienne t_1 et la capacité calorifique c_1 . Supposons en outre que la solidification s'effectue tantôt à la température t_0 , tantôt à la température t_0' , et que la chaleur latente de solidification soit ρ dans le premier cas, ρ' dans le second. Dans les deux cas, les quantités de chaleur cédées par la substance doivent être les mêmes; on a donc

$$c_2(t_2 - t_0) + \rho + c_1(t_0 - t_1) = c_2(t_2 - t_0') + \rho' + c_1(t_0' - t_1),$$

ou

$$(27) \quad \rho - \rho' = (c_2 - c_1) (t_0 - t_0').$$

Cette formule montre que lorsque la température de fusion baisse de 1° , la chaleur latente de fusion ρ diminue de $c_2 - c_1$ calories, c_2 étant inférieur à c_1 pour toutes les substances étudiées, de sorte que ρ diminue toujours en même temps que la température de fusion.

On peut encore écrire (27) sous la forme

$$(27, a) \quad \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} \right)_p = c_2 - c_1.$$

L'indice p montre qu'il s'agit d'une variation de ρ en fonction de t sous pression constante, tandis que, dans (15), $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ se rapporte au cas d'une pression variable, pour laquelle le système reste diphasé et en équilibre stable.

PETTERSSON a confirmé l'exactitude de la formule (27) pour l'eau et pour le phosphore, qu'il introduisait surfondus dans le calorimètre et faisait solidifier en ajoutant un tout petit fragment de glace ou de phosphore. On a $t_0 = 0$, $c_2 = 1$, $c_1 = 0,5$ pour l'eau, de sorte que la formule (27) donne

$$\rho' = \rho - 0,5 t_0'.$$

Les observations sont en parfaite concordance avec cette formule et il en est de même des expériences de PETTERSSON sur le phosphore, pour lequel ρ diminue de 4,97 à $40^\circ,05$ jusqu'à 4,74 à $27^\circ,08$. On peut aussi calculer ρ à l'aide des données de TAMMANN relatives à la courbe de fusion du phosphore et à la variation du volume sur cette courbe; on obtient des valeurs analogues à celles trouvées par PETTERSSON.

La formule (27) montre que $\rho' = 0$ à une certaine température τ déterminée par l'égalité

$$(28) \quad \rho = (c_2 - c_1) (t_0 - \tau),$$

d'où

$$(28, a) \quad \tau = t_0 - \frac{\rho}{c_2 - c_1}.$$

En portant (28) dans (27), on a

$$(29) \quad \rho' = (c_2 - c_1) (t_0' - \tau),$$

ρ' étant la chaleur latente au point de solidification t_0' . Pour l'eau et la glace, $t_0 = 0$, $\rho = 80$, $c_2 = 1$, $c_1 = 0,5$, de sorte que (28, a) donne $\tau = -160$; la formule (29) donne en outre pour la chaleur latente de solidification de l'eau, en supprimant l'accent de ρ' et l'accent et l'indice de t_0' ,

$$(29, a) \quad \rho = (c_2 - c_1) (t + 160).$$

La chaleur latente ρ s'exprime pour une substance quelconque par une formule analogue

$$(30) \quad \rho = (c_2 - c_1) (t + n),$$

— $n = \tau$ désignant la température où $\rho = 0$; nous avons trouvé $n = 160$ pour l'eau. PERSON a déduit de ses observations que l'on a $n = 160$ pour tous les corps, c'est-à-dire que $\rho = 0$ à la température $\tau = -160^\circ$ pour toute substance et que par suite la formule (29, a), connue sous le nom de *formule de PERSON*, donne ρ pour tous les corps, à l'exception toutefois des métaux, pour lesquels PERSON lui-même a remarqué qu'elle n'était pas applicable. L'exactitude de la formule de PERSON s'est trouvée confirmée pour H_2O , P, K_2AzO_3 , NaAzO_3 , CaCl_2 , mais non pour la cire et les graisses auxquelles elle ne convient pas du tout. Les expériences de FISCHER sur la benzine, de BATTELLI sur les substances mentionnées à la page 630, de TRENTINAGLIA sur l'hyposulfite de soude, de PICKERING sur H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{AzO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ et sur la naphthaline ont établi définitivement que la formule de PERSON ne peut être considérée comme exacte. Les expériences de TAMMANN sur le point de fusion de la glace ne concordent pas non plus avec cette formule.

Pour les métaux, PERSON a proposé la formule

$$(31) \quad \rho = Aq \left(1 + \frac{2}{\sqrt{s}} \right),$$

A désignant une constante, q le coefficient d'élasticité, s la densité du métal.

FORCRAND a établi, dans une série de mémoires, la formule

$$(32) \quad \frac{\rho + \rho_1}{T} = 30,$$

où ρ désigne la chaleur de fusion, ρ_1 la chaleur de vaporisation et T la température d'ébullition sous la pression atmosphérique. Pour 14 substances étudiées, la valeur du rapport $(\rho + \rho_1) : T$ n'a varié qu'entre 28 et 32.

On doit aussi à ROBERTSON (1902) des considérations théoriques sur le processus de la fusion.

La chaleur latente de fusion de la glace présente un intérêt particulier. Nous indiquerons d'abord les résultats de quelques anciennes déterminations :

	ρ		ρ
WILKE.	72,00	PERSON	79,20
LAVOISIER et LAPLACE . . .	75,00	LISS	80,34
DE LA PROVOSTAYE et DESAINS.	79,25	BUNSEN	80,025
REGNAULT.	79,23		

Dé nouvelles mesures ont été faites par ARTHUR W. SMYTH (1903) et BOGOWLENSKI (1904).

ARTHUR W. SMYTH a trouvé pour la *glace*, par des recherches soignées,

$$\rho = 334 \text{ joules}, 21 = 79^{\text{cal. moy.}}, 896 = 80^{\text{cal. minim.}}$$

La calorie moyenne correspond à la valeur moyenne entre 0° et 100° , tandis que la calorie minimum se rapporte à 37° .

BOGOTAWLENSKI a trouvé $\rho = 79,61$ (cal. à 15°) avec une erreur moyenne de $0^{\text{cal}}, 06$.

LEDUC (1906) a déduit d'une critique des travaux de différents auteurs la valeur $\rho = 79,2$ (cal. à 15°). GUTTMANN (1907) a fait dans le travail de A. W. SMITH certaines corrections et a trouvé $\rho = 79,67$ (1 cal. = 4,1890 joules). ROTH (1908) a calculé la valeur la plus probable de ρ au moyen des meilleures mesures et a trouvé exactement le même nombre $\rho = 79,67$ (cal. à 15°).

BERNINI (1905), par des mesures très soignées, a trouvé $\rho = 13,61$ pour K et $\rho = 17,75$ pour Na.

La *chaleur latente de fusion des sels* a été d'abord mesurée par PERSON (1846), pour KAzO^3 ($\rho = 47,37$), NaAzO^3 ($\rho = 62,97$), et ensuite par EHRRARDT (1885), pour PbBr^2 ($\rho = 12,43$), PbCl^2 ($\rho = 20,90$) et PbI^2 ($\rho = 11,50$). GOODWIN et KALMUS (1909) ont récemment mesuré la chaleur de fusion ρ pour une série de sels et ont obtenu les valeurs suivantes :

	ρ		ρ
KAzO^3	25,5	PbCl^2	18,5
NaAzO^3	45,3	AgBr	12,6
LiAzO^3	88,5	TlBr	12,7
AgAzO^3	15,2	PbBr^2	9,9
AgCl	21,3	NaClO^3	49,6
TiCl	16,6	$\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$	29,8

Ils n'ont trouvé aucune dépendance entre ρ et le poids moléculaire ou la forme cristalline.

BEHN (1900) a mesuré la *chaleur de sublimation* (chaleur de fusion + chaleur de vaporisation) de l'*acide carbonique solide* et l'a trouvée égale à 142,4.

Il a déjà été indiqué à la page 601 que, pour certaines substances amorphes, qui se ramollissent progressivement avant d'atteindre l'état liquide, leur capacité calorifique croissant rapidement avec la température, la notion de chaleur latente de fusion se présente, en général, comme indéterminée.

On peut se poser enfin l'intéressante question de l'*influence de la pression p sur la chaleur latente de fusion ρ* . La formule (15), page 622, donne

$$(33) \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = c - C + \frac{\rho}{t};$$

elle montre que la chaleur latente de fusion ou de solidification ρ dépend de la température t à laquelle a lieu le passage de la substance d'un état à l'autre. On suppose ici que la fusion et la solidification s'effectuent à la même température t correspondant à la pression extérieure p . Calculons $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ pour

l'eau et la glace par la formule (33); nous avons trouvé au § 8, $c = 0,945$ pour l'eau, $C = 0,631$ pour la glace, et, en posant en outre $\rho = 80$, $T = 273$, nous obtenons

$$(34) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = 0,945 - 0,631 + \frac{80}{273} = 0,607.$$

Si donc la température de fusion de la glace baisse de 1° par suite d'un accroissement de la pression extérieure, la chaleur latente de fusion diminue de 0°cal,607.

Nous avons déjà vu à la page 632 que, d'après la théorie de TAMMANN, ρ varie en outre sur la courbe de fusion. Nous considérerons plus en détail cette question dans le paragraphe suivant.

10. Chaleur latente de transformation allotropique ou polymorphique Influence de la pression sur la température de transformation. — Quelques substances éprouvent à une température déterminée une transformation, qui modifie leurs propriétés physiques et leur forme cristalline sans changer leur composition chimique. Pour les corps simples, une telle transformation s'appelle une transformation *allotropique* et, dans le cas général, une transformation *polymorphique* (Tome I).

A la température de transformation, les deux modifications coexistent; au-dessous de cette température, on a l'une des deux modifications, au-dessus, l'autre. La transformation s'effectue avec absorption ou dégagement d'une quantité de chaleur déterminée ρ , appelée *chaleur latente de transformation*. Toute la marche des raisonnements, qui nous a conduit aux formules (14), (15) et (16), page 622, subsiste et on doit donc aussi appliquer ici la formule

$$(35) \quad dt = \frac{AT}{\rho}(\sigma - s)dp,$$

qui est identique à l'équation (16), page 622; σ et s désignent actuellement les volumes spécifiques des deux modifications, σ se rapportant à la substance qui se forme dans l'élévation de température et avec absorption de la quantité de chaleur ρ . L'équation (35) détermine la variation de la température de transformation t en fonction de la variation de la pression p . En prenant dp égal à une atmosphère, on obtient, voir (21), page 625, la variation correspondante θ de la température de transformation :

$$(36) \quad \theta = 10333 \frac{AT(\sigma - s)}{\rho}.$$

Il a été établi, par les recherches de TAMMANN, que le polymorphisme est un phénomène beaucoup plus fréquent qu'on ne le pensait auparavant. Sur 14 substances étudiées, TAMMANN a trouvé dans 9 le polymorphisme, les transformations s'effectuant en partie notamment à de très hautes pressions ou à de très basses températures. La découverte la plus remarquable de TAMMANN a été celle de l'existence de trois espèces polymorphiques de glace (voir plus loin).

La formule (36) a été vérifiée pour plusieurs substances.

A $95^{\circ},6$ et sous la pression d'une atmosphère, le *soufre* passe de la forme orthorhombique à la forme clinorhombique, en absorbant $\rho = 2,52$ grandes calories; en outre, la variation de volume d'un kilogramme de la substance est égale à $\sigma - s = 0^{\text{cmc}},0000126$ pour $T = 273 + 95,6 = 368,6$, ce qui donne

$$\theta = 0^{\circ},045.$$

REICHER a trouvé, par voie expérimentale, un changement de la température de transformation égal à $\theta = 0^{\circ},05$, pour une augmentation de la pression extérieure d'une atmosphère. D'après TAMMANN, la température de transformation sous la pression d'une atmosphère est de $94^{\circ},6$. Le soufre liquide existe sous deux modifications, l'une soluble, l'autre insoluble dans CS_2 (l'une et l'autre comportent une surfusion nécessaire pour la dissolution). WIGAND (1908) a étudié ces modifications et a reconnu qu'elles correspondent l'une et l'autre à la formule moléculaire S_8 et que, par conséquent, elles ne se distinguent que par un changement de position des atomes. Il a trouvé $\rho = 21^{\text{cal}},1$ pour la chaleur de transformation (à 131°) de la modification insoluble dans celle soluble.

L'azotate d'ammonium, qui est connu sous quatre formes cristallines, offre un autre exemple de transformation polymorphique; il se présente en cristaux des systèmes orthorhombique, monoclinique, tétragonal et régulier, qui correspondent, dans cet ordre, à des températures croissantes. BELLATI et ROMANESI ont déterminé t et ρ pour ces quatre formes et $\sigma - s$ pour deux modifications; ils ont obtenu les nombres suivants :

Transformation	t	ρ	$\sigma - s$
Première transformation. . .	$31^{\circ},0$	5,02	$+ 0,00001964$
Deuxième » . . .	$82^{\circ},5$	5,33	$- 0,00000854$
Troisième » . . .	$124^{\circ},0$	11,86	—

D'après des recherches plus récentes, les trois températures sont :

système orthorhombique — $32^{\circ},4$ — monoclinique — $82^{\circ},8$ —
tétragonal — $125^{\circ},6$ — régulier.

LUSANNA a étudié l'influence de la pression sur la température de transformation t et a obtenu les résultats suivants, qui concordent très bien avec ceux déduits du calcul pour les deux premières transformations :

Pression	Première transformation Δt		Deuxième transformation Δt		Troisième transformation Δt
	observé	calculé	observé	calculé	observé
100 atmosph. .	+ 2°,98	+ 2°,94	— 1°,47	— 1°,40	+ 1°,18
200 " . .	+ 5°,95	+ 5°,88	— 2°,82	— 2°,80	+ 2°,33
250 " . .	+ 7°,35	+ 7°,35	— 3°,56	— 3°,55	+ 3°,07

La concordance est remarquable. TAMMANN a prolongé les courbes de transformation et a montré que les deux premières se coupent pour $p = 930^{\text{ks}}$ par cmq. et pour la température de $64^{\circ},16$. *Sous cette pression et à cette température, les trois modifications de l'azotate d'ammonium peuvent donc coexister l'une auprès de l'autre.* O. LEHMANN et WALLERANT (1906) ont fait la remarquable découverte que la forme orthorhombique se transforme à -16° de nouveau dans la forme tétragonale et qu'on a $\sigma - s < 0$ pour cette transformation, σ étant relatif à la forme orthorhombique et s à la nouvelle forme tétragonale. BEHN (1908) a étudié les deux modifications tétragonales et, de même que WALLERANT, n'a trouvé entre elles aucune différence certaine au point de vue cristallographique.

Un autre exemple est fourni par l'*iodure de mercure*, pour lequel $t = 127^{\circ}$, $p = 1,15$ (d'après SCHWARTZ) et $\sigma - s = 0,0000013$ (d'après ROWELL). Les expériences de LISANNA sur cette substance ont donné des résultats peu concordants avec la formule (35).

L'*iodure d'argent* passe à 145° d'une modification hexagonale jaune-clair à une autre jaune-rougeâtre du système régulier. Cette transformation est accompagnée d'une diminution de volume; la chaleur latente de transformation est, d'après MALLARD et LE CHATELIER, égale à 6, 8, d'après BELLATI et ROMANESI à 6,25. Quant la pression augmente, la température de transformation doit baisser. TAMMANN l'a suivie jusqu'à $110^{\circ},31$, pour une pression $p = 2237 \frac{\text{kg.}}{\text{cmq.}}$. Au-dessous de 100° , TAMMANN a découvert encore une troisième modification à une pression très élevée.

TAMMANN a étudié le *phénol*. Il fond à $40^{\circ},5$ environ; sous la pression $p = 1750^{\text{ks}}$ et à 30° , le phénol I se change en une autre forme cristalline, le phénol II. La pression croissant, la température de fusion monte aussi bien que la température de transformation et, pour la pression $p = 2024^{\text{ks}}$ et la température $t = 62^{\circ},4$, la courbe de fusion et la courbe de transformation se coupent; pour ces valeurs de p et de t , il y a équilibre à l'égard de la fusion entre les deux formes cristallines. A une pression encore plus élevée, par exemple pour $p = 2500^{\text{ks}}$ et $t = 70^{\circ}$, le phénol II fond. Tout récemment (1909), TAMMANN a montré que l'on peut obtenir le phénol II à une température plus basse en même temps qu'à une pression moins élevée (400^{ks}), par refroidissement sous forte pression et ensuite diminution lente

de cette pression ; il espère que l'on pourra aussi obtenir le phénol II sous la pression atmosphérique, c'est-à-dire à vase ouvert (voir plus loin glace III).

L'iode de méthylène peut se présenter sous quatre formes cristallines différentes. La figure 174 représente le diagramme donné par TAMMANN. A gauche de $0 - 0 - 0$, se trouve la substance à l'état liquide ; $0 - 0 - 0$ est la courbe de fusion des formes cristallines 1, 2 et 3. On voit d'un seul

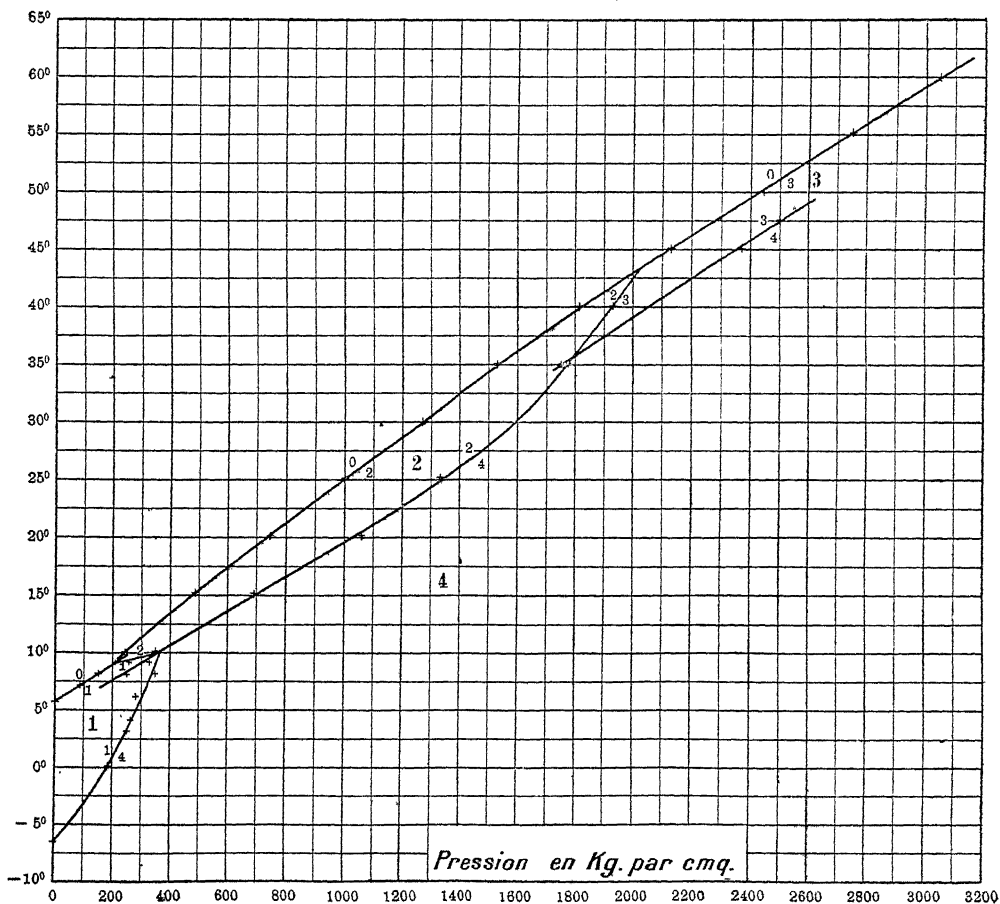


Fig. 174

coup d'œil la marche des courbes de transformation 1 — 2, 1 — 4, 2 — 4, 2 — 3 et 3 — 4. La forme cristalline 2 possède un domaine fermé de tous côtés. Pour $p = 210^{\text{kg}}$ et $t = 9^{\circ}$, 1, le liquide et les formes cristallines 1 et 2 sont en équilibre. Pour $p = 360^{\text{kg}}$ et $t = 10^{\circ}$, 0, les formes 1, 2 et 4 existent simultanément ; pour $p = 2020^{\text{kg}}$ et $t = 43^{\circ}$, 1, on a le liquide et les formes 2 et 3 ; pour $p = 1790^{\text{kg}}$ et $t = 35^{\circ}$, 5, les formes 2, 3 et 4 existent simultanément.

TAMMANN a aussi trouvé deux modifications pour l'acide carbonique solide, au-dessus de $p = 2800^{\text{kg}}$ et à $t = -7^{\circ}$, 5. Sous la pression $p = 5^{\text{kg}}$, l'acide carbonique solide fond à -56° , 7.

Mais ce sont les résultats que TAMMANN a obtenus, relativement à la façon dont se comportent l'eau et la glace à de basses températures et sous une pression élevée, qui présentent le plus d'intérêt. TAMMANN a découvert qu'en dehors de la glace ordinaire, appelée glace I, existent encore deux modifications, qu'il a nommées glace II et glace III. TAMMANN a étudié la substance H_2O dans trois domaines d'état ; de 0° à -80° sous 1 à 3 200^{ks} par cm^2 ,

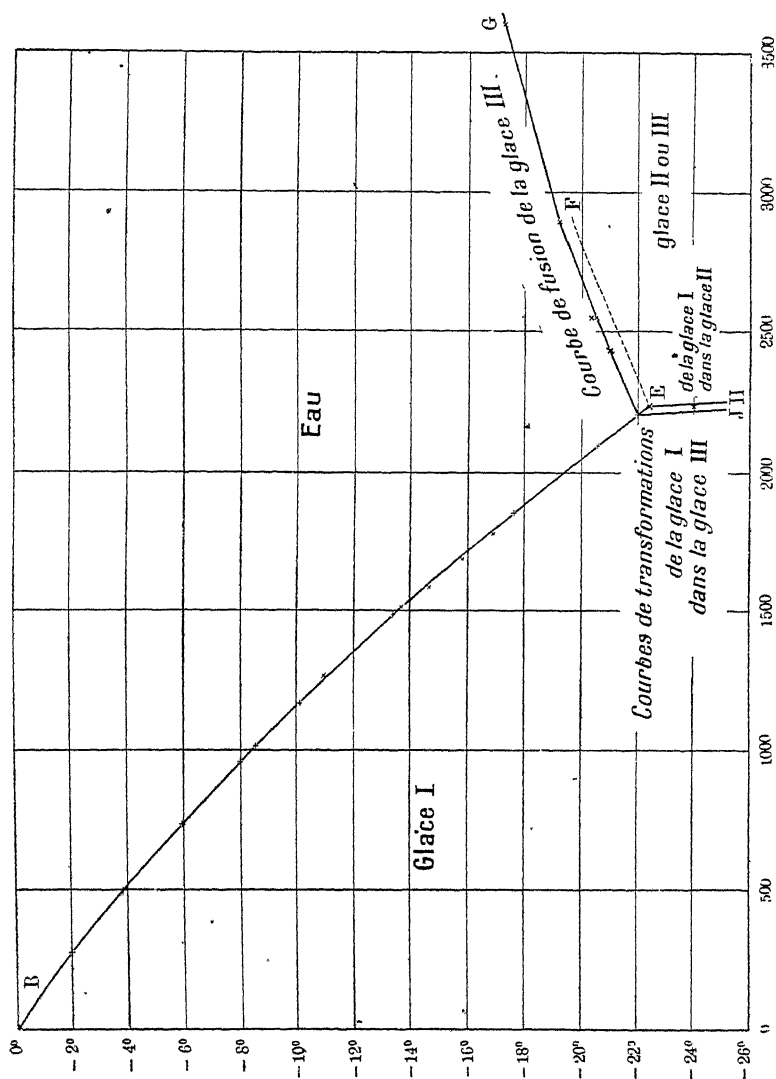


Fig. 175

de -22° à -15° sous 3 200 à 4 000^{ks} (courbe de fusion de la glace II) et enfin de -80 à -180° sous 1^{ks}. Les résultats sont représentés sur les figures 175 et 176.

On voit d'abord la courbe de fusion connue de la glace ordinaire I, qui est plus légère que l'eau. Dans la fusion, la variation de volume Δv est < 0

et la courbe s'abaisse régulièrement jusqu'au point D, dont les coordonnées sont $t = -22^\circ$ et $p = 2\,200^{\text{ks}}$. Alors se forme, quand la pression

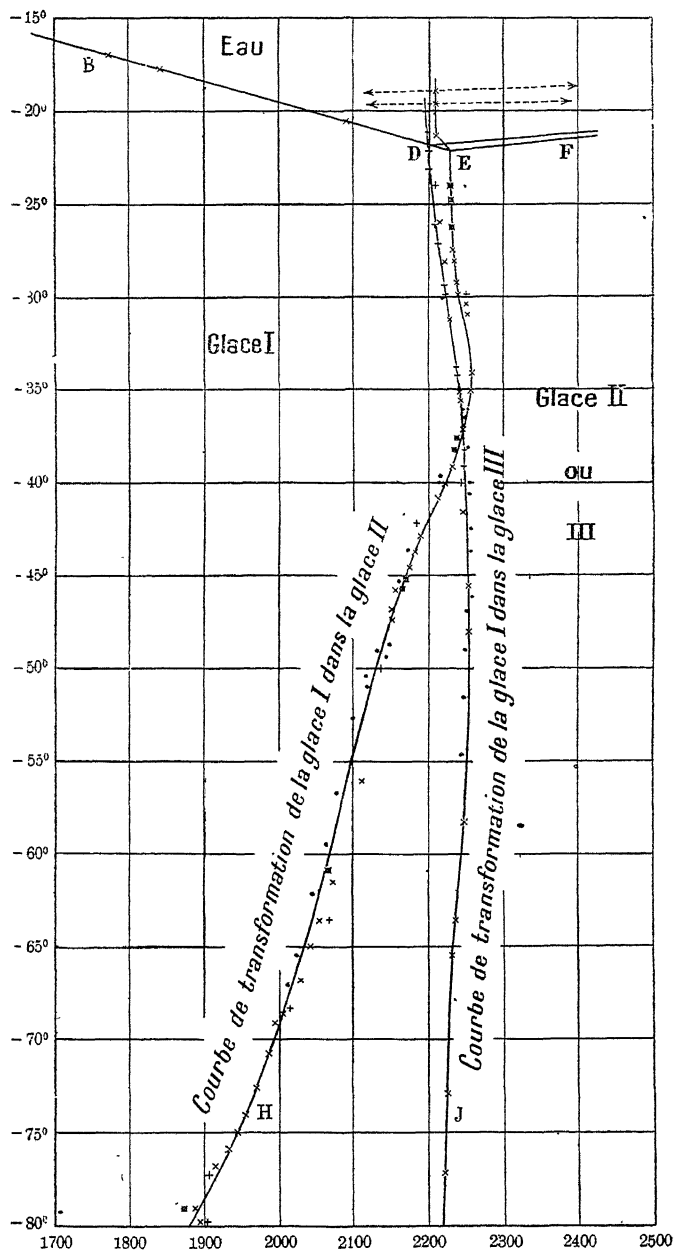


Fig. 176

augmente, la glace III, qui est plus lourde que l'eau, de sorte que $\Delta v > 0$: par suite, lorsque la pression croît, la courbe de fusion DG de la glace III

s'élève et cette courbe a pu être prolongée jusqu'au point G, correspondant à $p = 3\,605^{\text{ks}}$ et à $t = -17^{\circ},3$. TAMMANN a trouvé, par extrapolation, que la courbe de fusion de la glace III atteint son maximum pour $p = 5\,040^{\text{ks}}$ et $t = -15^{\circ},8$, où l'on doit avoir, par conséquent, $\Delta v = 0$. Sur la figure 176, la courbe de fusion de la glace III est seulement représentée sous forme rectiligne et va de D vers la droite. Au point D, commence aussi la courbe de transformation DJ (fig. 176) de la glace I dans la glace III. Cette courbe s'étend de -22° à -80° et se trouve, dans toute sa longueur, comprise entre les limites de pression assez étroites de $2\,200^{\text{ks}}$ et $2\,250^{\text{ks}}$; elle revient en arrière à -46° , où la pression la plus élevée de $2\,250^{\text{ks}}$ est atteinte, puis la pression tombe à $2\,210^{\text{ks}}$ à -80° , quand on poursuit le refroidissement. A une même pression, correspondent donc deux températures de transformation de la glace I dans la glace III.

Si à -80° la pression est portée entre $2\,600$ et $2\,900^{\text{ks}}$, une nouvelle modification se produit, la glace II, laquelle diffère peu par son volume de la glace III; la courbe de fusion EF de la glace II (fig. 175 et 176) n'a pas été étudiée; elle a probablement une allure analogue à celle de la courbe DG (fig. 175). La courbe de transformation EII de la glace I dans la glace II est représentée sur la figure 176. Elle commence au point E où $p = 2\,230^{\text{ks}}$ et $t = -23^{\circ},4$ et à -34° la plus grande pression de $2\,252^{\text{ks}}$ est atteinte; ensuite la pression s'abaisse jusqu'à $1\,885^{\text{ks}}$ à -80° . A toutes les pressions comprises entre $2\,230^{\text{ks}}$ et $2\,252^{\text{ks}}$ correspondent deux températures de transformation, qui se trouvent toutes situées entre -22° et -37° .

Les deux courbes de transformation glace I — glace II et glace I — glace III se coupent (à -37° environ), mais le point d'intersection ne peut être cependant nullement considéré, ainsi que TAMMANN l'a fait voir, comme un point de la courbe de transformation glace II — glace III. La glace II et la glace III n'ont pas été observées simultanément et la courbe de transformation correspondante n'est pas connue.

Aux points des courbes de transformation DJ et EII, qui correspondent aux valeurs maxima de la pression, on a $dt : dp = \infty$, $p = 0$, tandis que la variation de volume Δv est très importante, d'environ $-0^{\text{cmc}},19$ pour un gramme de glace, c'est-à-dire aussi grande que la contraction dans la formation de la glace II ou de la glace III à partir de la glace I. Dans la fusion de la glace II, on a $\Delta v = 0^{\text{cmc}},14$; dans la fusion de la glace III, $\Delta v = 0^{\text{cmc}},05$. Au point E, la chaleur de transformation est $\rho_{1,3} = 3$, la chaleur de fusion $\rho_{2,0} = 70$, l'indice 0 se rapportant à l'eau.

TAMMANN a encore calculé les valeurs suivantes des chaleurs latentes de transformation p , pour différentes déterminations de p et de t :

Transformation de la glace I dans la glace II			Transformation de la glace I dans la glace III		
t	p^{hg}	$\rho_{1,2}$	t°	p^{hg}	$\rho_{1,3}$
— 24°	2 230	+ 3	— 22°	2 200	+ 4
— 32	2 252	0	— 30	2 225	+ 2
— 36	2 252	— 8	— 40	2 255 ⁽²⁾	0
— 40	2 223	— 10	— 46	2 255 ⁽²⁾	— 1
— 50	2 125	— 7	— 50	2 250 ⁽²⁾	— 1,4
— 60	2 055	— 5	— 60	2 236	— 1,6
— 70	2 000	— 11 (— 17 ⁽²⁾)	— 70	2 220	
— 80	1 880 ⁽²⁾				

WEINSTEIN (*Thermodynamik* II, p. 247, Braunschweig, 1903) a signalé des fautes d'impression dans le travail de TAMMANN et a introduit les corrections suivantes : dans le premier tableau, 1800 au lieu de 1880 et — 17 au lieu de — 11 ; dans le second tableau, 2 245, 2 245 et 2 240 au lieu de 2 255, 2 255 et 2 250.

La glace III, stable seulement sous de grandes pressions à des températures qui ne sont pas très basses, a pu être obtenue par TAMMANN en 1909 à la *pression atmosphérique normale*, par la voie expérimentale que nous avons mentionnée plus haut, lorsque nous avons parlé du récent travail de TAMMANN sur le phénol II. TAMMANN a comprimé 5^{me},5 d'eau à 3 060^{ks} et l'a refroidie avec de la neige d'acide carbonique. A — 26° a pris naissance la glace III, qui a été refroidie dans l'air jusqu'à — 180°, température où la pression est tombée à 2 780^{ks}. Ensuite la pression a été diminuée jusqu'à 130^{ks}, sans que la glace III se soit transformée dans la glace ordinaire I. Ceci n'est arrivé qu'à une température comprise entre — 60° et — 40°, où la pression s'est élevée à 410^{ks}. De nouvelles expériences ont montré qu'aux températures inférieures à — 120°, la glace III se maintenait longtemps à la pression de 100^{ks}, et enfin TAMMANN est parvenu à obtenir la glace III à la pression atmosphérique ordinaire. Pour cela, le vase, dans lequel se trouvait la glace III à la température de l'air liquide et sous forte pression, a été très rapidement ouvert (en 80 secondes), et la glace III mise dans l'air liquide, où elle s'est enfoncée immédiatement, tandis que la glace I surnageait. Un morceau de la glace III a été retiré de l'air liquide et placé sur une table ; immédiatement, il s'est boursoufflé et s'est décomposé en une poudre blanche, dont le volume était de 4 à 8 fois plus grand que le volume de la glace III solide.

En 1903, TAMMANN et SAHMEN ont publié la description d'un *dilatographe* autoenregistreur, qui peut servir à trouver les points de transformation d'une substance. L'appareil trace la courbe des volumes (courbe isobare) de la substance, pendant la variation de sa température. Une variation brusque du volume dénote l'existence d'une transformation polymorphique. De telles transformations ont été reconnues avec cet appareil pour Na⁺P²O⁷ (390° et 520°), le quartz (570°), K²CO³ (400°), Na²SO⁴ (200°), la fluorite (300°), etc.

Mais il peut aussi exister des transformations où le volume reste invariable, tandis que d'autres grandeurs, l'énergie par exemple, varient par saut. Des transformations de ce genre demeurent inaperçues avec cette méthode.

Les chaleurs de transformation de beaucoup de substances ont encore été mesurées. Nous nous bornerons à indiquer les travaux de BERTHELOT (S, Fe, As, C, Si, AgBr, As²O³, Aragonite, Glucose), GIRAN (P), TROOST et HAUTEFEUILLE (As²O³, Si), MALLARD et LE CHATELIER (AgI), VARET (HgI, HgS), RECOURA (CrBr³, 6H²O), BELLATI et ROMANESI (Ag²Se, Cu²Se), GUNTZ (Sb²O³), JOANNIS (CuO, etc.

A différentes reprises, dans les Tomes I et II, nous avons eu occasion de parler des *cristaux liquides* découverts par LEHMANN. A cette découverte se rattache une bibliographie très riche, en partie de caractère polémique, plusieurs savants tenant pour impossible l'existence de cristaux liquides. Il est visible que les idées de TAMMANN exposées à la page 602 ne peuvent que difficilement se concilier avec l'existence des cristaux liquides.

Si les cristaux liquides constituent une forme particulière d'existence de la matière, deux *transformations* de ces cristaux doivent être aussi possibles, en premier lieu une modification cristalline solide et en second lieu une modification liquide isotrope, non biréfringente. A chacune de ces transformations, notre théorie doit être applicable et les grandeurs ρ , σ — $s = \Delta v$, $\frac{dp}{dt}$ doivent posséder certaines valeurs liées entre elles par l'équation (35). HULETT, SCHENK, SCHENK et SCHNEIDER ont en effet déterminé quelques-unes de ces grandeurs pour le passage à l'état *cristallin solide* et pour le *point de fusion* des cristaux liquides. Les trois substances azoxyanisol, azoxyphénétol, benzoate de cholestérine ont été étudiées et HULETT (1899) a trouvé pour elles, dans la transformation à la plus basse température, $\frac{dl}{dp} = 0,032, 0,037$ et $0,047$ (p en atmosphères); la température de la transformation s'élève donc avec la pression. SCHENK et SCHNEIDER ont obtenu en outre, pour la première substance, $\rho = 30$, et HULETT, pour la seconde, $\rho = 14,7$. SCHENK a trouvé au *point de fusion* de très petites valeurs pour ρ et pour la variation de densité. En tout cas, le point de fusion est très difficile à observer.

BIBLIOGRAPHIE

1. — Remarques générales. Phases.

LE CHATELIER. — *Bull. Soc. chim.*, **47**, I, p. 300, 1887.

TAMMANN. — *Ztschr. f. anorg. Chemie*, **43**, p. 218, 1905; **47**, p. 290, 1906.

SLATOWRATSKY et TAMMANN. — *Ztschr. f. phys. Chem.*, **53**, p. 341, 1905.

PLATO. — *Ztschr., f. phys. Chem.*, **55**, p. 721, 1906 ; **58**, p. 350, 1907.

BENGADÉ. — *C. R.*, **149**, p. 990, 1909.

BURGESS. — *Bur. of Stand*, **5**, n° 2 (*Reprint.*, n° 99), 1908.

CHARPY. — *Bull. de la Soc. pour l'Encourag. de l'Ind.*, **10**, p. 666, 1895.

KOURNAKOW. — *Ztschr. f. anorg. Chem.*, **42**, p. 184, 1904.

2. — Le corps solide de Tammann. Point de fusion.

TAMMANN. — *W. A.*, **62**, p. 280, 1897 ; **66**, p. 473, 1898 ; **68**, p. 553, 1899 ; *D. A.*, **1**, p. 275, 1900 ; **2**, p. 1, 1900 ; **3**, p. 161, 1900 ; **7**, p. 198, 1902 ; *Ztschr. f. phys. Chem.*, **21**, p. 17, 1896 ; **23**, p. 326, 1897 ; **25**, p. 441, 1898 ; **28**, p. 17, 1899 ; **29**, p. 51, 1899. *Krystallisieren und Schmelzen*, Leipzig, 1903. Voir aussi WEINBERG, *Rapp. prés. au Congr. intern. de Phys.*, **1**, p. 449, 1900 et un mémoire de TAMMANN, *Journ. de la Soc. russe phys.-chim.*, **34**, pp. 67-153, 1902.

LANDOLT. — *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **4**, p. 349, 1888.

PICARD. — *Chem. Ber.*, **8**, p. 687, 1875.

NERNST et HESSE. — *Siede- und Schmelzpunkt*, BRAUNSCHWEIG, 1893.

ANSCHUTZ et SCHULTZ. — *Chem. Ber.*, **10**, p. 1800, 1877.

ROTH. — *Chem. Ber.*, **19**, p. 1970, 1886.

POTILITSINE. — *Journ. de la Soc. russe phys.-chim.*, **24**, Part. chim., p. 1, 1892.

VICTOR MEYER. — *Chem. Ber.*, **27**, p. 3129, 1894.

BAEYER. — *Chem. Ber.*, **10**, p. 1286, 1877.

DE THIERRY. — *Arch. sc. phys. et natur.*, (4), **20**, p. 59, 1905.

JOUKOW et KOURBATOW. — *J. de la Soc. russe phys.-chim.*, **39**, Part. chim., p. 1054, 1907.

PETERSEN. — *Chem. Ber.*, **7**, p. 59, 1874.

MARKOWNIKOFF. — *Lieb. Ann.*, **182**, p. 340, 1876.

LENZ. — *Chem. Ber.*, **12**, p. 582, 1879.

SOLOMINA. — *Journ. de la Soc. russe phys.-chim.*, **30**, p. 819, 1898 ; *Chem. Centralbl.*, **1**, p. 327, 1899.

MILLS. — *Phil. Mag.*, (5), **17**, p. 175, 1883.

FRANCHIMONT. — *Rec. Trav. Pays-Bas*, **16**, p. 126, 1897.

MOISSAN. — (CHAUX). *Bull. Soc. Chim.* (3) **27**, **28**, p. 660, 1902.

SAINTÉ-CLAIRE-DEVILLE. — *Ann. de chim. et phys.*, (3), **46**, p. 182, 1856.

GAUDIN. — *C. R.*, **12**, p. 947, 1841 ; **26**, p. 94, 1848.

DESPRETZ. — *C. R.*, **28**, **29**, 1849.

VIOLLE. — *C. R.*, 1877-1879, 1893-1895.

MOISSAN et VIOLLE. — *C. R.*, **116**, p. 549, 1893.

MOISSAN. — *C. R.*, 1893-1898 ; *Ann. de chim. et phys.*, (7), **4**, p. 136, 1895.

HOLBORN et WIEN. — *Wied. Ann.*, **56**, p. 360, 1895.

HEYCOCK et NEVILLE. — *J. chem. Soc.*, 1895, pp. 160, 1240.

D. BERTHELOT. — *C. R.*, **126**, p. 473, 1898.

CALLENDAR. — *Phil. Mag.*, (5), **48**, p. 519, 1899.

HOLBORN et DAY. — *Ann. d. Phys.*, (4), **2**, p. 505, 1900 ; **4**, p. 99, 1901.

JAQUEROD et PERROT. — *Arch. sc. phys. et natur.*, (4), **20**, pp. 28, 128, 506, 1905 ; *C. R.*, **138**, p. 1032, 1904 ; **139**, p. 789, 1904.

DAY et CLEMENT. — *Amer. Journ. of Science*, **26**, p. 405, 1908.

NERNST et WARTENBERG. — *Verh. d. d. phys. Ges.*, **8**, pp. 48, 146, 1906.

HOLBORN et VALENTINER. — *Ann. d. Phys.*, (4), **22**, p. 1, 1907.

HOLMAN, LAWRENCE et BARR. — *Phil. Mag.*, (5), **42**, p. 37, 1896.

HARKER. — *Chem. News*, **91**, p. 250, 1905.

HOLBORN et HENNING. — *Berl. Ber. Akad.*, 1905, p. 316.

CHWOLSON. — *Traité de Physique III*₂.

- WIDNER et BURGESS. — *Bull. of Stand*, **3**, p. 163, 1907 (*Reprint*, n° 55); *Elektrician*, **60**, p. 220, 1907; *C. R.*, **148**, p. 1177, 1909; *J. de phys.*, **6**, p. 830, 1907 (Wo, Ta),
- FÉRY et CHÉNEVEAU. — *C. R.*, **148**, p. 401, 1909.
- BOLTON. — *Zeitschr. f. Elektrochemie*, **13**, p. 145, 1907.
- WARTENBERG. — *Chem. Ber.*, **40**, p. 3287, 1907.
- GOODWIN et MAILEY. — *Phys. Rev.*, **24**, p. 22, 1907.
- STEIN. — *Zeitschr. f. anorg. Chemie*, **55**, p. 159, 1907.
- LA ROSA. — *Annal. d. Phys.*, (4), **30**, p. 369, 1909.
- BURGESS. — *Bur. of Stand*, **3**, p. 345 (*Reprint*, n° 62), 1907.

3. — Point de fusion des alliages et des mélanges.

- TAMMANN. — *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **3**, p. 441, 1889.
- HEYCOCK et NEVILLE. — *Journ. Chem. Soc.*, 1889, p. 666; 1890, p. 376.
- GUTHRIE. — *Phil. Mag.*, (5), **17**, p. 462, 1884.
- GAUTIER. — *C. R.*, **123**, p. 109, 1896.
- ROBERTS-AUSTEN. — *Proc. R. Soc.* **50**, p. 367, 1892.
- MERZ et WEITH. — *Chem. Ber.*, **14**, p. 1438, 1881.
- RUDBERG. — *Pogg. Ann.*, **18**, p. 240, 1830.
- VAN AUBEL. — *Journ. de phys.*, (3), **7**, p. 223, 1898; *C. R.*, **132**, p. 1266, 1901.
- WRIGHT. — *Journ. Soc. chem. Industry*, juin 1892.
- KOURNAKOW. — *Journ. de la Soc. russe phys.-chim.*, **31**, p. 927, 1899; *Zeitschr. f. anorg. Chemie*, **23**, p. 439, 1899.
- KOURNAKOW et POUSCHINE. — *Journ. de la Soc. russe phys.-chim.*, **33**, pp. 565, 588, 1901; *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, **30**, pp. 86, 109, 1902.
- HEYCOCK et NEVILLE. — *Phil. Trans.*, **194**, p. 201, 1900 (Au — Al); *Proc. R. Soc.*, **68**, p. 1, 1901 (Cu — Sn).
- KAPP. — *D. A.*, **6**, p. 754, 1901; *Diss.*, Königsberg, 1901.
- BOUDOUARD. — *C. R.*, **133**, p. 1003, 1901; **134**, p. 1431, 1902; **135**, p. 794, 1902; **136**, p. 1327, 1903; *Bull. Soc. chim.*, **27-28**, pp. 5, 45, 1901; **29-30**, p. 629, 1903.
- CHARPY. — *Journ. de phys.*, (3), **7**, p. 504, 1898.
- STOKES. — *Proc. R. Soc.*, **49**, p. 174, 1891.
- WRIGHT. — *Proc. R. Soc.* **52**, p. 536, 1893.
- FAY et GILLSON. — *Amer. Chem. J.*, **27**, p. 81, 1902.
- FAY et ACHLEY. — *Amer. Chem. J.*, **27**, p. 95, 1902.
- PÉLABON. — *C. R.*, **137**, pp. 648, 920, 1903.
- RUDBERG. — *Pogg. Ann.*, **18**, p. 240, 1830.
- E. WIEDEMANN. — *W. A.*, **3**, p. 237, 1878; **20**, p. 228, 1883.
- SPRING. — *Bull. de l'Acad. de Bruxelles*, (3), **11**, p. 355, 1886.
- MAZZOTTO. — *Atti d. R. Accad. di Torino*, **17**, p. 111, 1881.
- HALLOCK. — *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **2**, p. 378, 1888.
- SCHAEFFGOTSCH. — *Pogg. Ann.*, **102**, p. 293, 1857.
- SCHÜTZ. — *W. A.*, **46**, p. 177, 1892.
- BACHMÉTIEFF et WSHAROFF. — *Journ. de la Soc. russe phys.-chim.*, **25**, p. 237, 1893.
- SPRING. — (Mélanges salins). *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **2**, p. 336, 1888.
- BAKHUIS-ROOZEBOOM. — *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **30**, p. 385, 1899.
- VAN LAAR. — *Versl. k. Akad. van Wet.*, 1902-1903, pp. 478, 576; 1903, p. 169.
- HEINTZ. — *Pogg. Ann.*, **92**, p. 588, 1854.
- BATTELLI et PALAZZO. — *Nuovo Cim.*, (3), **17**, p. 94, 1885.

- BATTELLI et MARTINETTI. — *Atti d. R. Accad. di Torino*, **20**, p. 1.
- SAPOJNIKOFF, HELWICH et DOULTOWSKI. — *J. de la Soc. russe phys.-chim.*, **35**, Part. chim., p. 1073, 1903.
- SAPOJNIKOFF. — *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **49**, p. 688, 1904.
- D. MAZZOTTO. — *Rend. R. Ist. Lomb.*, (3), **18**, 1884; *Beibl.*, **9**, p. 664, 1885.
- VICENTINI et OMODEI. — *Atti R. Ac. Roma*, **3**, pp. 235, 294, 321, 1887.
- SCHRAEDER. — *Studien über die Struktur der Legierungen*, Proj. n° 6, Insterburg, 1889-1890.
- RUDBERG. — *Pogg. Ann.*, **71**, p. 460, 1847.
- MATTHIESSEN. — *Phil. Trans.*, 1860, p. 177; *Pogg. Ann.*, **110**, p. 21, 1860.
- VIGOUROUX. — *C. R.*, **144**, p. 639, 1907; **145**, pp. 246, 429, 712, 1907; *Bull. de la Soc. chim.*, (4), **1**, p. 1057, 1907.
- DUCCELLIEZ. — *C. R.*, **144**, p. 1432, 1907; **145**, pp. 431, 502, 1907; *Bull. de la Soc. chim.*, (4), **3**, p. 621, 1908; **5**, p. 61, 1909.
- PORTEVIN. — *C. R.*, **145**, p. 1168, 1907.
- PÉLABON. — *C. R.*, **148**, p. 1176, 1909; *Ann. de chim. et phys.*, (8), **17**, p. 526, 1909.
- CHARPI. — *C. R.*, **141**, p. 948, 1905.
- GIRAN. — *C. R.*, **142**, p. 398, 1906.
- ARRIVAUT. — *C. R.*, **143**, p. 285, 1906.
- HACKSPILL. — *C. R.*, **143**, p. 227, 1906; **146**, p. 820, 1908.
- GUILLET. — *C. R.*, **144**, p. 752, 1907; **146**, p. 74, 1908; *Bull. Soc. chim.*, (4), **1**, pp. 775, 781, 1907.
- KOURNAKOW et ses élèves. — Nombreux travaux dans le *Journ. de la Soc. russe phys.-chim.*, dans le *Zeitschr. f. anorgan. Chemie*.
- TAMMANN et ses élèves. — 80 Mém environ (1904-1909) dans le *Zeitschr. f. anorgan. Chemie*.
- TAMMANN. — (Exposé général), *Ztschr. f. Elektrochemie*, 1908, n° 49, p. 789; *Phys.*, *Zeitschr.*, **10**, p. 519, 1909.
- Voir encore LANDOLT. — *Tabellen*, 1894, pp. 159-162.

4. — Surfusion.

- DESPREZT. — *C. R.*, **2**, 1836; *Pogg. Ann.*, **41**, p. 492, 1837.
- MONTI. — *Atti d. Accad. d. Torino*, **27**, p. 94, 1891.
- FAHRENHEIT. — *Phil. Trans.*, **38**, p. 78, 1724.
- GAY-LUSSAC. — *Ann. d. chim. et phys.*, (2), **63**, p. 363, 1836.
- DESPREZT. — *C. R.*, **5**, p. 19, 1837.
- DUFOUR. — *Ann. de chim. et phys.*, (3), **68**, p. 370, 1863.
- GERNEZ. — *C. R.*, **95**, p. 1278, 1882; *Journ. de phys.*, (2), **2**, p. 159, 1883.
- TUMLIRZ. — *Wien. Ber.*, **103**, p. 268, 1894.
- MOORE. — *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **12**, p. 545, 1893.
- TAMMANN. — *W. A.*, **62**, p. 289, 1897; *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **23**, p. 326, 1897; **24**, p. 152, 1897; voir ses autres travaux au § 2.
- BORODOWSKI. — *Journ. de la Soc. russe phys.-chim.*, **35**, Part. chim., p. 128, 1903; *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **43**, p. 75, 1903.
- BOGOJAWLENSKY. — *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **27**, p. 585, 1898.
- BACHMÉTIEFF. — *J. de la Soc. russe phys.-chim.*, **32**, p. 218, 1900; *Mém. de l'Acad. de St-Pétersb.*, **10**, n° 7, 1900.
- OSTWALD. — *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **23**, p. 289, 1897; *Ann. de chim. et phys.*, (5), **6**, p. 275, 1875.

- WILSON. — *Phil. Mag.*, (5), **50**, p. 238, 1900; *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, **10**, I, p. 25.
 PICKARDT. — *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **42**, p. 17, 1902.
 JOFFÉ. — *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **43**, p. 565, 1903.
 MEYER WILDERMANN. — *Zeitschr., f. phys. Chem.*, **29**, p. 51, 1898.
 COPPET. — *Ann. de chim. et phys.*, (5), **6**, p. 275, 1875; (8), **10**, p. 457, 1907.
 STÜCKER. — *Wien. Ber.*, **119**, p. 1389, 1905.
 MIERS et M^{lle} ISAAC. — *Proc. R. Soc.*, **79**, p. 322, 1907; *J. of London Chem. Soc.*, **89**, p. 413, 1906.
 WEINBERG. — *Phys. Zeitschr.*, **9**, p. 645, 1908; *Journ. de la Soc. russe phys.-chim.*, **40**, p. 324, 1908.
 OSTWALD. — *Lehrb. der allgem. Chem.*, 2^e éd., **1**, p. 995, 1891.

5. — Variation du volume dans la fusion.

- ERMANN. — *Pogg. Ann.*, **9**, p. 557, 1827.
 KOPP. — *Lieb. Ann.*, **93**, p. 129, 1855.
 PLÜCKER et GEISSLER. — *Pogg. Ann.*, **86**, p. 238, 1852.
 BUNSEN. — *Pogg. Ann.*, **141**, p. 31, 1870.
 ŻAKRZEWSKI. — *W. A.*, **47**, p. 155, 1892.
 NICHOLS. — *Phys. Rev.*, **8**, p. 21, 1899.
 BARNES. — *Phys. Rev.*, **13**, p. 55, 1901; *Phys. Zeitschr.*, **3**, p. 81, 1901-1902.
 VINCENT. — *Phys. Rev.*, **15**, p. 129, 1902.
 LEDUC. — *C. R.*, **142**, p. 149, 1906; *Journ. de Phys.*, (4), **5**, p. 159, 1906.
 ROTH. — *Ztschr. f. phys. Chemie*, **63**, p. 441, 1908.
 HESS. — *Physik. Zeitschr.*, **6**, p. 186, 1905; *Verh. d. d. phys. Ges.*, **7**, p. 403, 1905; *Diss.*, Erlangen, 1905.
 GRUNMACH. — *Phys. Zeitschr.*, **3**, p. 134, 1901-1902.
 JOLY. — *Scienc. Trans. R. Dublin Soc.*, (2), **6**, p. 283, 1897.
 M^{lle} SOBOLÉWA. — *J. de la Soc. russe phys.-chim.*, **34**, Part. chim., p. 714, 1902; *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **42**, p. 75, 1902.
 MALLET. — *Proc. R. Soc.*, **26**, p. 77, 1877.
 ARONS. — *W. A.*, **53**, p. 107, 1894.
 PETERSSON. — *Journ. f. Chem.*, (2), **24**, pp. 129, 293, 1881.
 FERCHÉ. *W. A.*, **44**, p. 265, 1891.
 BATTELLI et PALAZZO. — *Mem. d. R. Acc. dei Lincei*, (4), **1**, pp. 1, 283, 1885.
 HEYDWEILLER. — *W. A.*, **61**, p. 526, 1897.
 NIES et WINKELMANN. — *W. A.*, **13**, p. 43, 1881.
 E. WIEDEMANN. — *W. A.*, **20**, p. 228, 1883.
 ROBERTS et WRIGHTSON. — *Nature* (en anglais), **24**, p. 470, 1881.
 VICENTINI et OMODEI. — *Atti d. R. Acc. di Torino*, **22**, 1887; *Beibl.*, **11**, p. 768, 1887.
 BATTELLI. — *Atti d. R. Ist. Ven.*, (3), **3**, 1886; *Beibl.*, **11**, p. 233, 1887.
 TÖPLER. — *W. A.*, **53**, p. 343, 1894.
 BILLET. — *Jahresber. d. Chem.*, 1855, p. 46.

7. — Influence de la pression sur le point de fusion.

- J. THOMSON. — *Phil. Trans. Edinb.*, **16**, 1845; *Phil. Mag.*, (3), **37**, 1850.
 W. THOMSON. — *Phil. Mag.*, (3), **37**, 1850; *Ann. de chim. et phys.*, (3), **35**, p. 381, 1852.
 CLAUDIUS. — *Pogg. Ann.*, **81**, p. 168, 1850; *Abhandlungen*, **1**, p. 92.

- DEWAR. — *Proc. R. Soc.*, **30**, p. 533, 1880.
 GOOSSENS. — *Arch. Néerl.*, **20**, p. 449, 1886.
 AMAGAT. — *C. R.*, **117**, p. 507, 1893.
 MOUSSON. — *Pogg. Ann.*, **105**, p. 161, 1858; *Ann. de chim. et phys.*, (3), **56**, p. 252, 1859.
 BOTTOMLEY. — *Pogg. Ann.*, **148**, p. 192, 1873.
 ORNSTEIN. — *Versl. K. Ak. van Wet.*, **14**, p. 629, 1906.
 MEERBURG. — *Versl. K. Ak. van Wet.*, **15**, p. 638, 1907.
 FORBES. — *Proc. R. Soc.*, **10**, 1860.
 MOSLEY. — *Phil. Mag.*, (4), **39**, p. 1, 1870.
 MC CONNELL et KIDD. — *Proc. R. Soc.*, **49**, p. 323, 1891.
 KOCH et KLOCKE. — *W. A.*, **8**, p. 661, 1879.
 PFAUNDLER. — *Wien. Ber.*, **59**, II, p. 201, 1869.
 PFAFF. — *Pogg. Ann.*, **155**, p. 169, 1875.
 BUNSEN. — *Pogg. Ann.*, **81**, p. 562, 1850.
 HOPKINS. — *Athenaeum*, 1854, p. 1207; *Dinglers Journal*, **134**, p. 314, 1854.
 BATTELLI. — *J. de phys.*, (2), **6**, p. 90, 1887; *Atti d. R. Ist. Ven.*, (3), **3**, 1886.
 DAMIEN. — *C. R.*, **108**, p. 1159, 1889; **112**, p. 785, 1891.
 LUSSANA. — *Nuovo Cim.*, **4**, p. 371, 1902; **5**, p. 153, 1903.
 POUSCHINE. — *Journ. de l'Inst. polytech. de St-Petersb.*, **2**, 1905.
 AMAGAT. — *C. R.*, **105**, p. 165, 1887.
 DE VISSER. — *Diss.*, Utrecht, 1892; *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **9**, p. 767, 1892; *Rec. des Trav. chim. des Pays-Bas*, **12**, p. 154, 1893; *Beibl.*, **18**, p. 445, 1894.
 DEMERLIAC. — *C. R.*, **122**, p. 1117, 1896; **124**, p. 75, 1897; *J. de phys.*, (3), **6**, p. 126, 1897; **7**, p. 591, 1898; Thèse, Caen, 1898.
 BARUS. — *Sill. Journ.*, (3), **42**, p. 125, 1891; *Bull. Geol. Survey*, 1892, n° 96.
 HEYDWEILLER. — *W. A.*, **64**, p. 725, 1898.
 TAMMANN. — Voir § 2.
 FERCHE. — *W. A.*, **44**, p. 265, 1891.
 BRILLOUIN. — *Ann. de chim. et phys.*, (7), **13**, p. 364, 1898.
 MACK. — *C. R.*, **127**, p. 361, 1898.
 WISCHESLAWTSEFF. — *Journ. de la Soc. russe phys.-chim.*, **34**, p. 41, 1902.
 LAMPA. — *Sitzungsber. d. Wiener Akad.*, **111**, p. 316, 1902.
 HULETT. — *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **28**, p. 629, 1899; *Diss.*, Leipzig, 1899.
 NEGREANU. — *Bull. Bukarest*, **14**, p. 457, 1905.

9. — Chaleur latente de fusion.

- PETTERSSON. — *Journ. pr. Chem.*, (2), **24**, p. 151, 1881.
 PERSON. — *Ann. de chim. et phys.*, (3), **21**, p. 312, 1847; **24**, p. 265, 1848; **30**, p. 73, 1850; *Pogg. Ann.*, **73**, p. 469, 1848.
 FISCHER. — *W. A.*, **28**, p. 429, 1886.
 BATTELLI. — *Atti d. R. Ist. Ven.*, (3), **3**, 1886; *Beibl.*, **11**, p. 233, 1887.
 TRENTINAGLIA. — *Wien. Ber.*, **72**, 1875.
 PICKERING. — *Proc. R. Soc.*, **49**, p. 20, 1891.
 WILKE. — Voir FISCHER, *Geschichte der Physik*, **7**, p. 364.
 LAVOISIER et LAPLACE. — *Mém. de l'Acad. des Sc.*, 1780.
 DE LA PROVOSTAYE et DESAINS. — *Ann. de chim. et phys.*, (3), **8**, 1843; *Pogg. Ann.*, **62**, p. 30, 1844.
 REGNAULT. — *Ann. de chim. et phys.*, (3), **8**, 1843; *Pogg. Ann.*, **62**, p. 42, 1844.
 PERSON. — *Ann. de chim. et phys.*, (3), **30**, 1850.

- HESS. — *Mélanges de phys. et chim.*, (Acad. de St-Petersb.), **1**.
 BUNSEN. — *Pogg. Ann.*, **141**, p. 30, 1870.
 BOGOWIALENSKI. — *Mém. de la Soc. de Dorpat*, **13**, p. 1, 1904; *Chem. Zentralblatt*, 1905, II, p. 945.
 LEDUC. — *C. R.*, **142**, p. 46, 1906; *Journ. de phys.*, (4), **5**, p. 157, 1906
 GUTTMANN. — *J. phys. Chem.*, **11**, p. 279, 1907.
 ROTH. — *Ztschr. f. phys. Chem.*, **63**, p. 441, 1908.
 BERNINI. — *N. Cim.*, (5), **10**, p. 5, 1905; *Phys. Zeitschr.*, **7**, p. 168, 1906.
 EHRLHARDT. — *Wied. Ann.*, **24**, p. 257, 1885.
 PERSON. — (Sels). *Pogg. Ann.*, **70**, p. 300, 1846; **74**, p. 525, 1847
 GOODWIN et KALMUS. — *Phys. Rev.*, **28**, p. 1, 1909.
 BEHN. — *D. A.*, **1**, p. 272, 1900.
 SUTHERLAND. — *Phil. Mag.*, (5), **50**, p. 475, 1900.
 TAMMANN. — *W. A.*, **67**, p. 871, 1899.
 A.-W. SMITH. — *Phys. Rev.*, **16**, p. 383, 1903; **17**, p. 193, 1903.
 FORCRAND. — *Ann. de chim. et phys.*, (7), **28**, pp. 384, 531, 1903; **29**, p. 5, 1903.
 ROBERTSON. — *Proc. Chem. Soc.*, **18**, p. 131, 1902; *Journ. Chem. Soc.*, **81**, p. 1233, 1902.

10. — Changements allotropiques.

- REICHER. — *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **1**, p. 221, 1888.
 WIGAND. — *Ztschr. f. phys. Chem.*, **63**, p. 273, 1908.
 WALLERANT. — *C. R.*, **142**, p. 217, 1906.
 BEHN. — *Proc. R. Soc.*, **80**, p. 444, 1908.
 BELLATI et ROMANESI. — *Atti del Ist. Ven.*, (6), **1**, 1883; **3**, 1885; **7**, p. 1051, 1889;
N. Cim., (3), **21**, p. 5, 1887
 LUSSANA. — *Nuovo Cimento*, (4), **1**, p. 97, 1895.
 TAMMANN et SAHMEN. — *D. A.*, **10**, p. 879, 1903.
 TAMMANN. — *W. A.*, **67**, p. 871, 1899; **68**, p. 640, 1899; *Ztschr. f. phys. Chem.*, **69**,
 p. 569, 1909; *Ztschr. f. anorgan. Chemie*, **63**, p. 285, 1909; voir aussi la bibliographie du § 2; *Kristallisieren und Schmelzen*, Leipzig, 1903.
 BERTHELOT. — *Ann. de chim. et phys.*, (4), **26**, p. 462, 1872; (5), **4**, pp. 165, 175, 1875; **29**, p. 239, 1883; (6), **10**, p. 136, 1887; (7), **7**, p. 57, 1896.
 GIRAN. — *C. R.*, **136**, p. 677, 1903.
 JOANNIS. — *C. R.*, **102**, p. 1161, 1886.
 MALLARD et LE CHATELIER. — *C. R.*, **97**, p. 102, 1883.
 RECOURA. — *C. R.*, **110**, p. 1195, 1890; *Ann. de chim. et phys.*, (6), **10**, p. 5, 1887.
 TROOST et HAUTEFEUILLE. — *C. R.*, **69**, p. 51, 1869; *Ann. de chim. et phys.*, (5), **9**,
 p. 77, 1876.
 VARET. — *Ann. de chim. et phys.*, (7), **8**, pp. 88, 105, 1896.
 GUNTZ. — *Ann. de chim. et phys.*, (6), **3**, p. 53, 1884.
 HOLLMANN et TAMMANN. — *D. A.*, **6**, p. 74, 1901.
 HULETT. — *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **28**, p. 629, 1899.
 SCHENK et SCHNEIDER. — *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **29**, p. 546, 1899.
 SCHENK. — *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **25**, p. 337, 1898; **28**, p. 280, 1899.

CHAPITRE XI

PASSAGE DE L'ÉTAT LIQUIDE OU SOLIDE
A L'ÉTAT GAZEUX ET INVERSEMENT

1. Vaporisation et liquéfaction. — Tout liquide, qui possède une surface libre, c'est-à-dire une surface suivant laquelle il n'est pas en contact avec un corps solide ou un autre liquide, se vaporise sans cesse par cette surface. Nous avons déjà expliqué, dans le Tome I, comment on peut se représenter le mécanisme de la vaporisation, en partant de la théorie cinétique de la structure de la substance. Les molécules du liquide appartenant à la couche superficielle et animées à un moment donné d'une grande vitesse, dans une direction faisant un angle suffisamment grand avec la surface, s'échappent de la sphère d'influence des molécules voisines, et par suite aussi du liquide lui-même. L'ensemble des molécules, qui ont quitté le liquide, forme un corps à l'état gazeux, qu'on appelle la vapeur de ce liquide. Nous avons aussi indiqué, dans le Tome I, que la vaporisation devrait être accompagnée d'un abaissement de la température du liquide, puisque les molécules qui s'échappent de ce dernier sont celles qui possèdent la plus grande vitesse; mais cette vitesse est diminuée par l'effet des forces de cohésion et par suite la température de la vapeur est toujours égale à celle du liquide lui-même.

Lorsque le vide existe au-dessus du liquide, la vaporisation a lieu, du moins au premier moment, avec une très grande vitesse. Si, au contraire, au-dessus de la surface libre se trouve un gaz quelconque ou la vapeur d'un autre liquide, la plupart des molécules qui s'échappent du liquide rencontrent celles du gaz ou de la vapeur et sont rejetées dans le liquide, ce qui ralentit beaucoup la vaporisation.

Quand l'espace au-dessus du liquide est illimité, la vapeur s'y répand de façon que sa densité dans le voisinage de la surface libre reste toujours faible, et la vaporisation s'effectue sans arrêt, jusqu'à ce que tout le liquide ait disparu. La vitesse de vaporisation augmente avec la température, ce qui s'explique facilement encore par la théorie cinétique. Il est probable que l'action des causes intérieures appelées cohésion diminue, lorsque la température s'élève; en même temps, la vitesse moyenne du mouvement des molécules croît et par là, non seulement la fuite des molécules de la couche superfi-

cielle dans l'espace extérieur est facilitée, mais aussi la probabilité de leur retour dans le liquide, dû aux chocs contre les molécules de gaz ou de vapeur qui remplissent l'espace, est diminuée.

Si la vaporisation a lieu dans un *espace fermé*, les molécules de la vapeur heurtent dans leur mouvement, non seulement les parois environnantes, mais aussi la surface libre du liquide, où elles sont retenues dès qu'elles pénètrent dans la sphère d'action moléculaire.

Plus la vapeur au-dessus du liquide est dense, plus aussi est grand le nombre de molécules qui, dans un temps donné, retournent dans le liquide. La quantité de liquide cesse de diminuer et la vaporisation s'arrête, pour ainsi dire, quand la vapeur atteint une densité telle que le nombre de molécules qui retournent, dans un intervalle donné, au liquide est égal au nombre de celles qui s'en échappent dans le même temps. Il s'établit alors un *équilibre statistique* (Tome I), la quantité de liquide et la quantité de vapeur restant constantes. La densité de la vapeur et par suite aussi sa tension atteignent, dans ce cas, une certaine valeur limite, qui, pour un liquide déterminé et à une *température donnée*, ne peut être dépassée. On dit alors que la vapeur est *saturante*, et souvent aussi, mais moins justement, qu'elle est *saturée*, cette appellation devant plutôt être réservée à l'espace dans lequel se répand la vapeur. Si, au début, l'espace est vide au-dessus du liquide, la saturation se réalise en très peu de temps. Mais lorsque cet espace renferme un gaz, la vaporisation a lieu, en général, lentement, comme on l'a dit, et la saturation n'est atteinte qu'après un intervalle de temps assez long. Quand la température augmente, la vitesse de vaporisation croît, l'équilibre est détruit, et il ne se rétablit de nouveau que lorsque la tension de la vapeur a acquis une nouvelle valeur plus élevée. La tension p de la vapeur saturante augmente avec la température t . Nous exprimerons la dépendance entre la grandeur p et la température t sous la forme

$$(1) \quad p = f(t);$$

la forme de la fonction $f(t)$ dépend de la *nature du liquide*.

DALTON a étudié le premier comment la vitesse de vaporisation v varie avec diverses circonstances ; il a trouvé que v est proportionnel à l'aire S de la surface libre du liquide, ainsi qu'à la différence entre la tension P de la vapeur saturante, à la *température du liquide qui se vaporise*, et la tension p de la vapeur, qui se trouve déjà au-dessus du liquide ; il a reconnu en outre que cette vitesse est inversement proportionnelle à la tension H du gaz étranger (l'air, par exemple), qui se trouve au dessus du liquide. Pour $H = 0$, c'est-à-dire quand la vaporisation a lieu dans le vide, la vitesse v est infiniment grande. On est donc conduit à la formule

$$(1,a) \quad v = \frac{CS}{H} (P - p),$$

où C est un facteur constant. Ces lois ne peuvent cependant être considérées comme tout à fait exactes. DALTON avait déjà observé que le nombre C dépend

de la vitesse du mouvement du gaz, par exemple de la vitesse du vent. LAVAL a trouvé que v est inversement proportionnel à H^n , où n dépend de la nature du liquide et du gaz environnant. Ainsi, dans l'air, on a pour l'eau $n = 1,18$, l'alcool $n = 1,08$, la benzine $n = 0,66$ et l'éther $n = 0,61$; dans l'hydrogène on a pour l'eau, l'alcool et la benzine $n = 0,78$, l'éther $n = 0,49$. STEFAN a montré en outre que la vitesse de vaporisation dépend de la forme et des dimensions de la surface libre du liquide et, dans quelques cas, de la forme du vase. La vaporisation a lieu, au milieu de la surface, autrement que sur les bords. Des considérations théoriques très intéressantes ont conduit STEFAN à ce résultat inattendu que la quantité de vapeur, qui se forme dans un temps donné, est fréquemment proportionnelle non pas à l'aire de la surface du liquide, comme on l'admet ordinairement, mais à ses dimensions linéaires : si, par exemple, la surface est un cercle, la vitesse de vaporisation est proportionnelle au rayon, mais non à l'aire du cercle. WINKELMANN, SRESNEWSKI et d'autres encore se sont occupés de la vérification expérimentale de cette loi. Dans un travail plus récent, STEFAN a étudié les lignes de courant des molécules de vapeur (hyperboles) et les surfaces d'égale tension de la vapeur (ellipsoïdes de révolution), pour des cuvettes circulaires et a établi une série de formules nouvelles intéressantes. Mais les recherches expérimentales de PALLICH (1897) sur la vaporisation de l'eau ont mis en évidence plusieurs écarts entre les faits réels et les résultats théoriques de STEFAN.

STEFAN a étudié encore la vitesse de vaporisation d'un liquide dans un tube vertical, où, au-dessus de la surface même du liquide, se forme une couche de vapeur saturante, qui se diffuse lentement vers l'ouverture supérieure du tube, la densité de la vapeur, qui se répand ensuite dans l'espace extérieur, étant supposée nulle; STEFAN a montré que, dans ces conditions, la vitesse de vaporisation est inversement proportionnelle à la distance entre le niveau du liquide et l'extrémité supérieure du tube.

Dans la vaporisation de l'unité de poids d'un liquide, une certaine quantité de chaleur ρ est dépensée dans le *travail intérieur* de séparation des molécules et dans le *travail extérieur* de dilatation, qui doit être effectué quand la vaporisation n'a pas lieu dans le vide, le volume spécifique de la vapeur étant toujours plus grand que celui du liquide. La chaleur ρ est appelée *chaleur latente de vaporisation*. Elle dépend de la nature du liquide et, pour un liquide donné, de la température à laquelle a lieu la vaporisation, nous écrirons

$$(2) \quad \rho = \varphi(t).$$

Si on refroidit de la vapeur saturante ou si on la soumet à une compression isothermique, une partie de cette vapeur passe à l'état liquide, et ce qu'on appelle la *chaleur latente de liquéfaction*, qui est égale à la chaleur latente de vaporisation, se dégage. Une vapeur très éloignée du point de saturation possède toutes les propriétés d'un gaz, c'est-à-dire qu'elle suit assez exactement les lois de BOYLE-MARIOTTE et de GAY-LUSSAC et que son travail intérieur est très petit. Plus la vapeur se rapproche du point de saturation et plus ses propriétés s'écartent de celles des gaz parfaits. Ceci conduit

cielle dans l'espace extérieur est facilitée, mais aussi la probabilité de leur retour dans le liquide, dû aux chocs contre les molécules de gaz ou de vapeur qui remplissent l'espace, est diminuée.

Si la vaporisation a lieu dans un *espace fermé*, les molécules de la vapeur heurtent dans leur mouvement, non seulement les parois environnantes, mais aussi la surface libre du liquide, où elles sont retenues dès qu'elles pénètrent dans la sphère d'action moléculaire.

Plus la vapeur au-dessus du liquide est dense, plus aussi est grand le nombre de molécules qui, dans un temps donné, retournent dans le liquide. La quantité de liquide cesse de diminuer et la vaporisation s'arrête, pour ainsi dire, quand la vapeur atteint une densité telle que le nombre de molécules qui retournent, dans un intervalle donné, au liquide est égal au nombre de celles qui s'en échappent dans le même temps. Il s'établit alors un *équilibre statistique* (Tome I), la quantité de liquide et la quantité de vapeur restant constantes. La densité de la vapeur et par suite aussi sa tension atteignent, dans ce cas, une certaine valeur limite, qui, pour un liquide déterminé et à une *température donnée*, ne peut être dépassée. On dit alors que la vapeur est *saturante*, et souvent aussi, mais moins justement, qu'elle est *saturée*, cette appellation devant plutôt être réservée à l'espace dans lequel se répand la vapeur. Si, au début, l'espace est vide au-dessus du liquide, la saturation se réalise en très peu de temps. Mais lorsque cet espace renferme un gaz, la vaporisation a lieu, en général, lentement, comme on l'a dit, et la saturation n'est atteinte qu'après un intervalle de temps assez long. Quand la température augmente, la vitesse de vaporisation croît, l'équilibre est détruit, et il ne se rétablit de nouveau que lorsque la tension de la vapeur a acquis une nouvelle valeur plus élevée. La tension p de la vapeur saturante augmente avec la température t . Nous exprimerons la dépendance entre la grandeur p et la température t sous la forme

$$(1) \quad p = f(t);$$

la forme de la fonction $f(t)$ dépend de la *nature du liquide*.

DALTON a étudié le premier comment la vitesse de vaporisation v varie avec diverses circonstances ; il a trouvé que v est proportionnel à l'aire S de la surface libre du liquide, ainsi qu'à la différence entre la tension P de la vapeur saturante, à la *température du liquide qui se vaporise*, et la tension p de la vapeur, qui se trouve déjà au-dessus du liquide ; il a reconnu en outre que cette vitesse est inversement proportionnelle à la tension H du gaz étranger (l'air, par exemple), qui se trouve au dessus du liquide. Pour $H = 0$, c'est-à-dire quand la vaporisation a lieu dans le vide, la vitesse v est infiniment grande. On est donc conduit à la formule

$$(1, a) \quad v = \frac{CS}{H} (P - p),$$

où C est un facteur constant. Ces lois ne peuvent cependant être considérées comme tout à fait exactes. DALTON avait déjà observé que le nombre C dépend

de la vitesse du mouvement du gaz, par exemple de la vitesse du vent. LAVAL a trouvé que v est inversement proportionnel à H^n , où n dépend de la nature du liquide et du gaz environnant. Ainsi, dans l'air, on a pour l'eau $n = 1,18$, l'alcool $n = 1,08$, la benzine $n = 0,66$ et l'éther $n = 0,61$; dans l'hydrogène on a pour l'eau, l'alcool et la benzine $n = 0,78$, l'éther $n = 0,49$. STEFAN a montré en outre que la vitesse de vaporisation dépend de la forme et des dimensions de la surface libre du liquide et, dans quelques cas, de la forme du vase. La vaporisation a lieu, au milieu de la surface, autrement que sur les bords. Des considérations théoriques très intéressantes ont conduit STEFAN à ce résultat inattendu que la quantité de vapeur, qui se forme dans un temps donné, est fréquemment proportionnelle non pas à l'aire de la surface du liquide, comme on l'admet ordinairement, mais à ses dimensions linéaires : si, par exemple, la surface est un cercle, la vitesse de vaporisation est proportionnelle au rayon, mais non à l'aire du cercle. WINKELMANN, SRESNEWSKI et d'autres encore se sont occupés de la vérification expérimentale de cette loi. Dans un travail plus récent, STEFAN a étudié les lignes de courant des molécules de vapeur (hyperboles) et les surfaces d'égale tension de la vapeur (ellipsoïdes de révolution), pour des cuvettes circulaires et a établi une série de formules nouvelles intéressantes. Mais les recherches expérimentales de PALLICH (1897) sur la vaporisation de l'eau ont mis en évidence plusieurs écarts entre les faits réels et les résultats théoriques de STEFAN.

STEFAN a étudié encore la vitesse de vaporisation d'un liquide dans un tube vertical, où, au-dessus de la surface même du liquide, se forme une couche de vapeur saturante, qui se diffuse lentement vers l'ouverture supérieure du tube, la densité de la vapeur, qui se répand ensuite dans l'espace extérieur, étant supposée nulle ; STEFAN a montré que, dans ces conditions, la vitesse de vaporisation est inversement proportionnelle à la distance entre le niveau du liquide et l'extrémité supérieure du tube.

Dans la vaporisation de l'unité de poids d'un liquide, une certaine quantité de chaleur ρ est dépensée dans le *travail intérieur* de séparation des molécules et dans le *travail extérieur* de dilatation, qui doit être effectué quand la vaporisation n'a pas lieu dans le vide, le volume spécifique de la vapeur étant toujours plus grand que celui du liquide. La chaleur ρ est appelée *chaleur latente de vaporisation*. Elle dépend de la nature du liquide et, pour un liquide donné, de la température à laquelle a lieu la vaporisation ; nous écrirons

$$(2) \quad \rho = \varphi(t).$$

Si on refroidit de la vapeur saturante ou si on la soumet à une compression isothermique, une partie de cette vapeur passe à l'état liquide, et ce qu'on appelle la *chaleur latente de liquéfaction*, qui est égale à la chaleur latente de vaporisation, se dégage. Une vapeur très éloignée du point de saturation possède toutes les propriétés d'un gaz, c'est-à-dire qu'elle suit assez exactement les lois de BOYLE-MARIOTTE et de GAY-LUSSAC et que son travail intérieur est très petit. Plus la vapeur se rapproche du point de saturation et plus ses propriétés s'écartent de celles des gaz parfaits. Ceci conduit

immédiatement à supposer que toutes les substances, qui nous sont connues à l'état gazeux, sont des vapeurs éloignées de leur point de saturation ; on est arrivé, en effet, aujourd'hui à amener tous les gaz à l'état liquide. Ainsi, disparaît en quelque sorte la différence entre une vapeur et un gaz ; nous continuerons cependant à appeler gaz une substance, dont les propriétés ne diffèrent pas beaucoup de celles qui sont attribuées aux gaz parfaits, conservant la dénomination de vapeur à la substance qui est déjà voisine de la saturation, c'est-à-dire de l'état liquide. Une telle distinction n'est, on le voit, ni bien définie, ni même proprement scientifique ; mais elle est assez commode et elle a persisté dans la pratique.

Une distinction plus précise entre une vapeur et un gaz pourrait être obtenue en s'adressant aux phénomènes qui dépendent de la *température critique* ; nous avons déjà parlé, dans le Tome I, de la température critique, et nous nous en occuperons plus loin en détail. Nous avons vu qu'à une température supérieure à la température critique, un gaz ne peut être liquéfié sous aucune pression, si grande qu'elle soit, et que par suite le refroidissement au-dessous de la température critique est une condition nécessaire pour la liquéfaction d'un gaz.

On pourrait donc donner à une substance la dénomination de *gaz*, lorsque sa température est supérieure à la température critique, celle de *vapeur*, quand sa température est inférieure à cette température critique ; mais ce serait incommode en pratique, car on devrait, par exemple, dire que CO_2 à 32° est un gaz et à 30° une vapeur, la température critique étant alors de 31° .

Nous avons étudié, dans la quatrième Partie du Tome I, les propriétés des gaz, que possèdent aussi les vapeurs éloignées du point de saturation. Nous considérerons, dans ce Chapitre, le phénomène où une substance passe de l'état liquide à l'état gazeux et inversement. Les Chapitres suivants seront consacrés aux propriétés des vapeurs saturantes ou non saturantes, mais nous supposons, dans ce dernier cas, que les propriétés de la vapeur considérée sont éloignées de celles des gaz parfaits, c'est-à-dire que la vapeur est voisine de son point de saturation.

2. Ebullition. — Lorsqu'on fournit à un liquide plus de chaleur qu'il n'en faut, pour entretenir la vaporisation qui a lieu à sa surface libre, la température du liquide monte et la vaporisation qui, au début, *ne se produit qu'à la surface libre*, augmente. A une certaine température, des bulles de vapeur commencent à se former sur les parois du vase, dans lequel se trouve le liquide, et au sein de ce dernier. Ces bulles s'élèvent dans le liquide et crèvent à la surface libre, en dégageant la vapeur qu'elles renferment. La surface du liquide est fortement agitée et, à l'intérieur de celui-ci, se produisent des mouvements plus ou moins turbulents et irréguliers. Ce phénomène s'appelle l'*ébullition* du liquide et sa caractéristique est la formation de *bulles de vapeur* au-dessous de la surface libre. Aussitôt que l'ébullition commence, toute la chaleur apportée de l'extérieur au liquide est employée à former de la vapeur. La température, qui règne alors dans le liquide, est

appelée *point d'ébullition* ; elle est constante pendant toute la durée de l'ébullition et il lui correspond une certaine valeur de la grandeur p , que nous nommerons *chaleur latente d'ébullition*.

La température d'ébullition t dépend de la pression p , sous laquelle se trouve le liquide, puisque l'ébullition se produit, quand la tension de la vapeur renfermée dans les bulles à l'intérieur du liquide est légèrement supérieure à la pression extérieure p . On désigne parfois, comme point d'ébullition, la température pour laquelle la tension de la vapeur saturante du liquide est égale à la pression extérieure ; mais, cette définition n'est pas tout à fait exacte, car la tension de la vapeur doit être un peu supérieure à la pression extérieure, non seulement dans les bulles à l'intérieur du liquide, mais aussi à la surface libre elle-même ; s'il n'en était pas ainsi, la vapeur ne s'élèverait pas, dans son mouvement, des endroits de plus forte pression à ceux de moindre pression. En parlant de la construction des appareils, qui servent à la détermination ou à la vérification du point de repère supérieur de l'échelle thermométrique, nous avons indiqué (page 37) qu'il était nécessaire d'adjoindre à ces appareils un manomètre particulier, pour la détermination de la différence entre la pression atmosphérique et la tension de la vapeur.

Quand la pression extérieure p varie, le point d'ébullition change dans de très larges limites, et ceci constitue la différence importante, quoique uniquement quantitative, entre la fusion et l'ébullition. Sous la cloche d'une machine pneumatique, l'eau commence à bouillir à des températures voisines de 0° ; en espace clos, l'eau bout sous la pression de sa propre vapeur, à une température qui peut dépasser notablement 100° ; dans la marmite de PAPIN, bien connue en Physique élémentaire, on arrive facilement à des températures atteignant jusqu'à 130° . Quand la pression extérieure, qui s'exerce aussi à travers les couches plus élevées du liquide, diminue, l'ébullition violente, qui se produit subitement, peut prendre le caractère d'une explosion. Sur ce fait, repose l'explication donnée par BUNSEN et TYNDALL des *geysers* en Islande et en d'autres pays ; TYNDALL a construit un appareil, avec lequel on peut reproduire les phénomènes observés dans les geysers.

Nous avons représenté par $p = f(t)$ la relation qui existe entre la tension de la vapeur saturante et la température ; l'expression

$$(3) \quad t = F(p),$$

qu'on en déduit, détermine la variation de la température d'ébullition t en fonction de la pression extérieure p .

On se sert, pour la détermination du point d'ébullition d'un liquide, d'appareils plus ou moins analogues à celui qui est représenté par la figure 10, page 37, et qui sert pour déterminer ou vérifier le point de repère supérieur (100°) de l'échelle thermométrique. Différents appareils de ce genre ont été construits par MAINE, PAWLEWSKI, HANDL et PRIDRAM, CARNELLEY et WILLIAMS, JONES, KAHILBAUM, BECKMANN, RUPP et d'autres encore. Dans tous ces appareils, le réservoir du thermomètre se trouve au-

dessus du liquide, c'est-à-dire dans la vapeur, laquelle, après s'être élevée dans le tube intérieur, qui est ouvert en haut, descend ensuite dans l'espace compris entre ce tube et le tube extérieur. KAHLBAUM a modifié cette disposition de façon que la vapeur monte dans l'espace extérieur et redescende dans l'espace intérieur, qui renferme le réservoir du thermomètre et communique avec un condenseur. La partie principale de l'appareil de KAHLBAUM

est représentée sur la figure 177. D'autres améliorations essentielles ont ensuite été apportées par BECKMANN (1902-1908) à l'appareil qui sert à déterminer le point d'ébullition; RUPP (1905) a encore introduit des modifications dans l'appareil de BECKMANN. Nous reviendrons, de nouveau, dans le dernier Chapitre, sur les méthodes de détermination du point d'ébullition.

La détermination de la densité et du volume moléculaire du liquide à la température d'ébullition présente un grand intérêt. L'appareil représenté sur la figure 178 peut servir à cet effet. Le liquide étudié se trouve dans un ballon; on en remplit également le pyknomètre δ , qui est suspendu au fil γ dans le ballon; α est le thermomètre, β un tube capillaire par lequel est insufflé un léger courant d'air, lorsque le liquide bout irrégulièrement, c'est-à-



Fig. 177

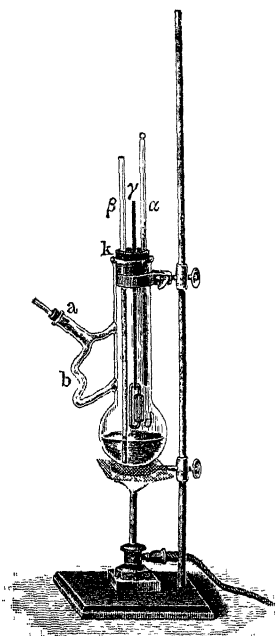


Fig. 178

dire par soubresauts (voir plus loin). Le tube a aboutit au condenseur; le tube b sert à empêcher le liquide, refroidi dans le condenseur, de tomber sur le thermomètre. Connaissant le poids, la capacité et le coefficient de dilatation du pyknomètre, et l'ayant pesé en même temps que le liquide qui y reste après un séjour prolongé dans la vapeur, on détermine facilement la densité d du liquide à la température d'ébullition; on obtient son volume moléculaire v à la même température, par la formule $v = m : d$, où m est le poids moléculaire.

Le plus souvent, quand on parle du point d'ébullition d'un liquide, on a en vue la température t à laquelle le liquide bout sous la pression normale de 760^{mm}. Comme, en général, la pression barométrique diffère, pendant l'expérience, de la pression normale, il est nécessaire, pour obtenir des résultats comparables, de ramener la température observée t à la pression normale. Nous verrons plus loin comment on fait cette correction.

Le point d'ébullition d'un liquide dépend de la substance du vase où a lieu l'ébullition et du degré de propreté de ce vase. L'air ainsi que tout autre gaz, dissous dans le liquide ou se trouvant à l'intérieur de ce liquide, ou encore

sur les parois du vase, même en quantité extrêmement faible, joue un rôle important dans l'ébullition.

La découverte de l'influence du vase sur le point d'ébullition est ordinairement attribuée à GAY-LUSSAC (1817); cependant cette influence devait être déjà connue au XVIII^e siècle, car un rapport des membres de la Société royale de Londres, paru en 1777, recommande de placer la boule du thermomètre, non pas dans le liquide bouillant, mais dans la vapeur. ACHARD a également signalé en 1784 l'influence du vase. GAY-LUSSAC a trouvé que le point d'ébullition est plus élevé, dans un vase en verre, que dans un vase métallique; ce résultat a été confirmé par MUNKE et RUDBERG. Plus tard, MARCET a étudié le même phénomène avec soin; il a reconnu que le point d'ébullition d'un liquide donné est d'autant plus élevé que le liquide mouille mieux les parois du vase, c'est-à-dire que l'adhérence entre les molécules du liquide et celles de la substance, dont est formée la couche superficielle intérieure de la paroi du vase, est plus grande. Dans un vase en verre soigneusement nettoyé avec de l'acide sulfurique et ensuite rincé avec de l'eau, on obtient, pour l'eau, un point d'ébullition, qui est de 6° plus élevé que dans un vase métallique. MARCET a obtenu aussi un résultat analogue pour d'autres liquides.

L'influence de l'air dissous sur le point d'ébullition de l'eau a été découverte par DE LUC (1772), qui a émis l'idée que, dans l'ébullition, les bulles de vapeur se forment, au sein du liquide, autour de très petites bulles d'air, qui servent en quelque sorte de noyaux aux bulles de vapeur se produisant par vaporisation intérieure. Il a trouvé que de l'eau, dont l'air a été expulsé par une ébullition prolongée, peut être chauffée dans un tube jusqu'à 130° C. sans bouillir. DONNY, DE FOUR, GERNEZ, KREBS, GROVE et d'autres encore se sont occupés de cette question. DONNY a montré que de l'eau pure, dans un vase en verre soigneusement nettoyé, ne commence à bouillir qu'à 137°, et qu'il se produit alors, en quelque sorte, une explosion de la masse surchauffée. DE FOUR a observé l'ébullition de l'eau chauffée sous la cloche d'une machine pneumatique, après que tout l'air en avait été enlevé; il a constaté que la température d'ébullition de l'eau dépassait parfois de 20° et plus celle à laquelle on aurait dû s'attendre comme correspondant à la pression existante. KREBS a réussi à chauffer de l'eau, soigneusement privée d'air, presque jusqu'à 200°, sans produire l'ébullition, et GROVE a émis l'opinion que de l'eau absolument pure ne peut pas du tout être amenée à l'ébullition.

La plus petite bulle d'air introduite dans de l'eau surchauffée produit aussitôt une violente ébullition, toutes les bulles de vapeur se formant l'une après l'autre à l'endroit où se trouve la bulle d'air; en même temps, celle-ci diminue de plus en plus, quoique très lentement, chaque bulle de vapeur paraissant entraîner avec elle une certaine quantité d'air. GERNEZ a montré que 1^{ème} d'air peut entretenir l'ébullition pendant 24 heures, et qu'il se forme autour de cet air ou plus exactement qu'il en sort jusqu'à un demi-million de bulles de vapeur de 5^{mm} de diamètre.

Le point d'ébullition, qui a été élevé par l'influence du vase ou par le défaut d'air dans l'eau, redevient subitement normal, lorsqu'on projette

dans celle-ci du sable, de la limaille métallique ou, en général, un corps solide quelconque; des bulles de vapeur se forment aussitôt à la surface du corps étranger. Ce phénomène est dû sans doute à la couche d'air, qui recouvre la surface des corps solides (Tome I); il est analogue au dégagement des gaz dissous dans un liquide (Tome I). Dès que la couche d'air est épuisée, le corps étranger perd la faculté de produire l'ébullition. TOMLINSON a montré qu'un liquide voisin de l'ébullition se met à bouillir, quand on y plonge un fil; mais l'ébullition cesse au bout de quelque temps et le fil devient inactif. Un fil chauffé au préalable et refroidi ensuite dans la vapeur du liquide lui-même est en général inactif. Un fil inactif produit de nouveau l'ébullition, lorsqu'il est resté quelque temps à l'air. TOMLINSON n'attribue pas d'ailleurs à l'air lui-même, mais à la poussière qu'il contient, le rôle principal. Il pense qu'une bulle d'air dépourvue de toute poussière ne provoque pas l'ébullition,

Ainsi, la température d'ébullition dépend du vase et de la présence de l'air dans le liquide. Les observations de RUDBERG et de MARCET ont montré cependant que la température de la vapeur d'un liquide en ébullition est indépendante des circonstances que nous venons d'indiquer; elle est complètement déterminée par la nature du liquide et par la pression extérieure.

Un liquide peut être surchauffé, s'il se trouve dans un autre liquide de même densité. DUFOUR a observé que des gouttes d'eau, nageant dans un mélange d'huiles de lin et de girofle, peuvent être chauffées jusqu'à 178°, sans se transformer en vapeur.

On n'est pas arrivé jusqu'ici à trouver une dépendance simple entre le point d'ébullition d'une substance et sa composition ou sa structure chimiques. On a cependant découvert quelques règles, en comparant les points d'ébullition de différentes substances. On trouvera un exposé de ces règles dans la Dissertation de MARCKWALD (1888), dans le *Lehrbuch der allgemeinen Chemie* d'OSTWALD (2^e édition, Tome I), dans le dictionnaire de FEHLING (article *Siedepunkt*, 1893) et dans le *Lehrbuch der Chemie* I, 3, p. p. 535 à 564, de GRAHAM-OTTO (3^e édition, Braunschweig, 1898, article détaillé de MARCKWALD). Nous allons indiquer quelques-unes de ces règles. La plus importante, qui est due à RAMSAY et YOUNG, consiste en ce que le rapport des températures absolues d'ébullition T_1 et T_2 , sous des pressions différentes p_1 et p_2 , possède la même valeur pour les substances possédant une parenté chimique. Il en résulte que si ΔT est la variation de la température absolue T d'ébullition, qui est due à une variation de pression de 1^{mm} dans le voisinage de la pression normale de 760^{mm}, la grandeur $\alpha = \frac{\Delta T}{T}$ est la même

pour les substances à même parenté. De là se déduit la règle de CRAFT, pour ramener le point d'ébullition, observé à la pression atmosphérique H , à la pression normale. Lorsqu'on a observé le point d'ébullition T' , la valeur normale cherchée est

$$(4) \quad T = T' + \alpha(760 - H).$$

La grandeur α a été déterminée pour beaucoup de substances; nous donnons ici quelques exemples:

Substance	α	Substance	α
Eau	0,000 100	Benzine	0,000 122
Alcool éthylique . . .	0,000 096	Essence de térébenthine.	0,000 131
Alcool amylique. . . .	0,000 101	Naphtaline	0,000 121
Phénol	0,000 109	Naphtaline bromée . .	0,000 129
Aniline	0,000 113	Anthracène	0,000 110
Acétone	0,000 117	Anthraquinone	0,000 115
Sulfure de carbone. . .	0,000 129	Mercure.	0,000 122

Pour déterminer T à l'aide de la formule (4) pour une autre substance, il faut prendre pour α la valeur relative à une substance possédant une parenté chimique avec la substance étudiée. Il doit être mentionné que DUNNING, bien avant RAMSAY et YOUNG, a établi une pareille relation entre les températures de fusion à des pressions différentes de corps chimiquement semblables; deux fois (1894, 1909), il a fait valoir ses droits de priorité.

EWETT (1902) a montré que la règle de RAMSAY et YOUNG découle de la formule de RANKINE

$$\log p = a - \frac{b}{t},$$

approximativement exacte pour beaucoup de substances. Dans cette formule, p est la pression, t la température d'ébullition, a et b des constantes. JOHNSON (1908) a essayé d'établir la même règle par voie thermodynamique.

Quand on compare les points d'ébullition de substances tout à fait dissemblables sous des pressions différentes, on constate que la différence des températures d'ébullition change parfois même de signe. VAN'T HOFF cite l'exemple suivant :

Substance	Point d'ébullition à 223 ^{mm}	Point d'ébullition à 2256 ^{mm}
Benzine	45°	120°
Alcool éthylique.	50°	106°

Nous allons maintenant faire connaître quelques-unes des lois qui ont été découvertes jusqu'ici et dont se sont occupés KOPP, WANKLYN, SCHORLEMMER, LINNEMANN, ZINCKE et FRANCHIMONT, WINKELMANN, LONGINESCU, RAMAGE (1904), SIDNEY YOUNG (1905), ainsi que beaucoup d'autres encore.

KOPP a montré le premier que, dans les séries homologues d'alcools normaux, d'acides, d'éthers, de cétones et de nitriles, une croissance assez régulière de 19 à 21° a lieu pour chaque remplacement d'un atome H par le radical CH³. Pour les aldéhydes, l'accroissement est de 26 à 27°. Le remplacement d'un atome H par le radical OH produit une élévation de la tempé-

rature d'ébullition s'approchant souvent de 100°. L'introduction d'un premier atome Cl dans le radical méthyle a pour effet une élévation du point d'ébullition de 60° environ. La substitution d'un atome Br ou I à un atome Cl produit une élévation respective du point d'ébullition de 24° ou 50° approximativement. Le remplacement de H par Fl ne semble avoir aucune influence sur la température d'ébullition.

BÉKÉTOV et BERTHELOT ont établi la règle que si deux composés s'unissent avec séparation d'eau, le point d'ébullition du corps résultant est la somme de ceux des composants, diminuée de 120° environ. Cette règle est surtout applicable à la formation des éthers.

LONGINESCU (1901) a donné, pour deux substances quelconques, la formule suivante :

$$\frac{T}{T'} = \frac{MN}{M'N'} \sqrt{\frac{n}{n'}};$$

T et T' sont les températures *absolues* d'ébullition, M et M' les poids moléculaires, N et N' les nombres de molécules contenues dans l'unité de volume, n et n' les nombres d'atomes dans une molécule.

Une règle empirique consiste en ce que les composés, formés avec un grand dégagement de chaleur, possèdent des points d'ébullition relativement élevés.

WALDEN (1909) a découvert une très intéressante relation entre la température absolue T d'ébullition d'un liquide *non associé* et la constante de capillarité a^2 (cohésion spécifique, Tome I) à la température T. Si a^2 est exprimé en mmq, on a

$$(4, a) \quad \frac{Ma^2}{T} = 1,16,$$

M étant le poids moléculaire du liquide. Le produit Ma^2 a été appelé par WALDEN la *cohésion molaire*. Pour les liquides associés, le rapport (4, a) est *plus petit* que 1,16, d'autant plus petit que le degré d'association est plus grand. Lorsqu'on introduit la tension superficielle α (Tome I) et qu'on l'exprime en dynes : centimètres, on a la formule

$$\alpha = \frac{9,81 a^2 d}{2},$$

où d est la densité du liquide. En représentant par V le volume moléculaire M : d, on déduit immédiatement de (4, a),

$$(4, b) \quad \frac{V\alpha}{T} = 5,67.$$

WALDEN a vérifié les formules (4, a) et (4, b) pour un grand nombre de liquides organiques et a trouvé un accord satisfaisant. Nous reviendrons encore au § 4 sur ces recherches nouvelles de WALDEN.

Parmi les mesures de points d'ébullition qui ont été faites récemment, nous mentionnerons le travail important d'EUMORFOPOULOS (1908), qui a trouvé une température d'ébullition de 443°,58 pour le *soufre*.

L'ébullition des métaux présente un grand intérêt, notamment parce qu'elle permet leur distillation. Ce phénomène a été étudié par KAHLBAUM (1899-1902), SCHULLER (1903), FERY (1903), KRAFT et BERGFELD (1905), MOISSAN (1905) et GREENWOOD (1909). Déjà en 1890, SCHULLER avait soumis à la distillation les métaux facilement fusibles. KAHLBAUM est arrivé le premier à distiller dans le vide les métaux difficilement fusibles, notamment Li, Sb, Al, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Ta, Pb, Bi, Cu, Ag, Au, Ni, Fe, Cr, Sn ; il atteignit la température de 1440° et montra que les parties constituantes des alliages métalliques peuvent être séparées par la distillation ; d'une monnaie de nickel, qui contient 25 pour cent de cuivre, on peut enlever le cuivre par distillation. En opérant avec un appareil analogue à celui qui sert à mesurer le point d'ébullition de l'eau, mais construit en fonte émaillée, VIOLE a trouvé 930° pour le point d'ébullition de Zn. A l'aide du pyromètre optique, FERY a déterminé le point d'ébullition de Cu et de Zn.

Des recherches remarquables ont été faites par MOISSAN au moyen du four électrique qu'il avait établi avec VIOLE (*fig. 178, bis*). Le métal pur ou l'un

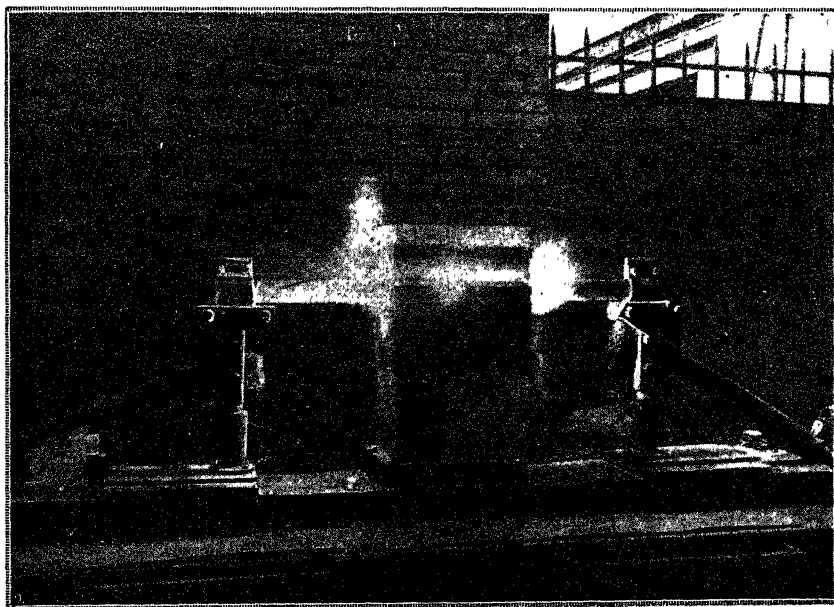


Fig. 178 bis

de ses alliages était placé dans une petite cavité ménagée dans les briques de chaux vive, les plaquettes de pierre calcaire ou de magnésie et de charbon constituant le four, et il était soumis à l'action de l'arc voltaïque, qui se formait à l'intérieur du four entre deux tiges horizontales de charbon de cornue. A une petite hauteur au-dessus de la cavité formant creuset, se trouvait un tuyau horizontal de cuivre, dans lequel était établi un courant très rapide d'eau froide. La vapeur du métal en ébullition se condensait sur ce tuyau. Dans beaucoup d'expériences, se trouvait au-dessus du tuyau une cloche en verre surmontant le four,

où se condensait un reste de vapeur métallique. MOISSAN a distillé de cette manière Cu, Au, Ni, Fe, Mn, Cr, Mo, W, U, Os, Ru, Pt, Pd, Ir, Rh et les alliages de Au avec Cu et avec Sn, et de Ag avec Cu, Pb et Sn. Les métaux se condensaient sous des formes très différentes, en partie à l'état cristallin, en partie en masse feutrée. Dans ces expériences, la distillation avait lieu à la pression atmosphérique ordinaire, mais à une température extrêmement élevée, montant jusqu'à 3500°. MOISSAN a employé, dans la vaporisation des métaux du groupe du platine, un courant de 500 ampères (pour Os de 700 ampères) et de 110 volts; il obtenait en 5 minutes de 9 grammes (Ir) à 29 grammes (Os) de métal distillé. Des circonstances analogues se sont aussi présentées dans les expériences sur les autres métaux. Dans le groupe du fer, la difficulté de vaporisation augmente dans l'ordre suivant : Mn, Ni, Cr, Fe. Il est encore plus difficile de vaporiser U, Mo et W; ce dernier exige un échauffement de 20 minutes avec 700 ampères et 110 volts, tandis que 5 minutes suffisent pour les autres métaux.

FÉRY a trouvé, pour le point d'ébullition de Zn et Cu, les températures respectives de 1040° et 2100°.

GREENWOOD (1909) a effectué les premières mesures exactes (avec le pyromètre de WANNER) de la température d'ébullition des métaux; il a trouvé les nombres suivants :

Al	1800°	Pb	1525°
Sb	1440	Mg	1120
Bi	1420	Mn	1900
Cr	2200	Ag	1955
Cu	2310	Sn	2270
Fe	2450		

La question du volume moléculaire v d'un liquide à la température d'ébullition a été étudiée par KOPPE; nous avons déjà indiqué, dans le Tome I, la règle qu'il a donnée. De cette règle, d'après laquelle v est une propriété additive et peut être calculé à l'aide de la composition connue de la substance, découle que les isomères doivent avoir le même volume moléculaire v à leurs températures respectives d'ébullition. Ces températures sont cependant très différentes, comme le montre le tableau suivant :

Substance	Point d'ébullition	Volume moléculaire v
Acide acétique, $C^2H^4O^2$	118°,0	63,8
Formiate de méthyle, $C^2H^4O^2$	32°,5	62,7
Acide butyrique, $C^4H^8O^2$	162°,5	108,2
Acétate d'éthyle, $C^4H^8O^2$	77°,5	106,2
Alcool butylique, $C^4H^{10}O$	117°,0	101,9
Ether méthylpropylique, $C^4H^{10}O$	38°,9	105,1

Les volumes moléculaires v des alcools normaux augmentent d'environ 21.

et ceux des acides gras normaux d'environ 22, à chaque substitution du radical CH_3 à l'atome H.

D'autres recherches sur les volumes moléculaires à la température d'ébullition sont dues à BUFF, THORPE, LOSSEN, HORSTMANN, SCHIFF, ZANDER et SCHRODER.

Nous considérerons plus tard les intéressants résultats que l'on obtient, lorsqu'on introduit à la place des températures ordinaires les températures *réduites* (page 10). Nous parlerons en détail dans le dernier Chapitre de l'ébullition des solutions.

3. Etat sphéroïdal. — Lorsqu'on fait tomber quelques gouttes de liquide sur la surface horizontale d'un corps solide, échauffé jusqu'à une température notablement supérieure au point d'ébullition du liquide, ce dernier prend, sans bouillir, une forme à bords arrondis, et, s'il est en petite quantité, la forme d'une sphère aplatie, d'un sphéroïde. On dit, dans ce cas, que le liquide se trouve à l'état *sphéroïdal* et le phénomène s'appelle la *caléfaction*. On constate que, dans cet état, le liquide (eau, mercure, éther, etc.) se vaporise assez lentement. Quand le corps solide se refroidit et atteint une certaine température, cependant encore bien supérieure au point d'ébullition du liquide, celui-ci se met à bouillir brusquement, en faisant pour ainsi dire explosion, avec projection partielle dans tous les sens. Ce phénomène est connu depuis longtemps; ELLER le mentionne déjà en 1746. Il a été observé avec soin, pour la première fois, par LEIDENFROST (1756), dont il porte parfois le nom. Il a été également étudié par RUMFORD, DOEBEREINER, POUILLET, PERKINS, MUNKE, BUFF, BAUDRIMONT, PERSON, ARMSTRONG, BOUTIGNY, MARIGNAC, DE LUCA, BERGER, COLLEY, POGGENDORFF, TYNDALL, SUDRE et d'autres encore. Une étude très détaillée, qui a résolu beaucoup de questions en litige, est due à HÉSÉHOUX (1876). Dans ces derniers temps, KRISTENSEN (1889), GOSSART (1895) et STARK (1898) se sont particulièrement occupés de ce phénomène.

Les questions traitées dans ces recherches sont celles de la *température* du liquide qui se trouve à l'état sphéroïdal, la question de savoir si ce liquide est en contact avec la surface chauffée, et enfin la détermination des causes du phénomène lui-même. Les auteurs précédents ont émis sur ces sujets les idées les plus différentes. Ainsi, d'après quelques-uns, la température d'une goutte d'eau à l'état sphéroïdal serait voisine de 100° , tandis que d'autres (BAUDRIMONT, DE LUCA) ont prétendu qu'elle était inférieure à 50° et descendait même jusqu'à 36° .

Pour résoudre la question controversée du contact entre la goutte sphéroïdale et la surface du corps solide, on peut se servir d'un courant électrique, en reliant une électrode au corps métallique chauffé et en plongeant l'autre électrode dans le liquide. BUFF (1832) pensait qu'entre la goutte et la surface chauffée il y a réellement contact, mais avec des interruptions, la goutte s'élevant et s'abaissant alternativement. DOEBEREINER soutenait au contraire qu'il n'y a pas contact.

PERKINS (1828) croyait que la cause du phénomène réside dans la force répulsive du calorique. BUFF a indiqué le premier qu'un liquide *ne mouille*

pas une surface très chaude et prend par suite une forme sphéroïdale, comme des gouttes de mercure sur du verre, du marbre etc. La goutte est supportée ici en quelque sorte par la pression de la couche de vapeur qui se forme au-dessous d'elle; en raison de sa mauvaise conductibilité calorifique, cette vapeur protège le liquide contre l'action directe de la chaleur. La vapeur s'échappe latéralement au dehors d'une manière irrégulière, produisant ainsi sur les bords de la goutte des sinuosités, qui lui donnent souvent l'aspect d'un polygone étoilé.

Les expériences d'HÉSÉNOUS ont montré que lorsqu'un sphéroïde est au repos sur la surface polie d'un corps solide, aucun courant électrique ne passe entre la goutte et ce corps, même avec une grande force électromotrice. Si la surface est rugueuse et si le sphéroïde est animé de fortes vibrations, on observe le passage du courant pour des températures qui ne sont pas très élevées. Il s'ensuit que le sphéroïde *ne touche pas* en général la surface chaude et que quand des contacts ont lieu, ils ont un caractère accidentel. HÉSÉNOUS a encore trouvé que l'intervalle entre le sphéroïde et la surface chaude augmente en même temps que la température du corps solide. Le liquide est certainement supporté par la vapeur et sa température, qui peut varier dans d'assez larges limites, ne diffère pas en général beaucoup de la température d'ébullition du liquide.

KRISTENSEN a étudié la transmission de la chaleur de la surface chauffée au liquide et a indiqué que cette transmission ne s'effectue pas seulement par rayonnement, mais que la conductibilité calorifique de la couche de vapeur joue aussi un rôle important.

Gossart a signalé entre autres le rôle important de l'état de la surface chauffée. Si cette surface est parfaitement polie, l'état sphéroïdal ne cesse pas, même quand la température de la surface tombe au-dessous du point d'ébullition du liquide.

STARK (1898) a montré, en introduisant un téléphone dans le circuit d'un courant électrique, interrompu par une goutte à l'état sphéroïdal, que la goutte est animée, dans le sens vertical, de mouvements vibratoires rapides. Il a en outre observé que, sur la surface inférieure de la goutte, la *tension superficielle* est moindre, en raison de la température plus élevée, que sur la face supérieure. Sur la face inférieure de la goutte, le liquide s'éloigne par suite radialement du centre vers les bords, s'élève sur les bords et tend à gagner radialement le centre de la face supérieure, puis l'intérieur de la goutte. Il se produit ainsi un mouvement tourbillonnaire, que l'on peut observer directement.

L'éther prend l'état sphéroïdal à la surface de l'eau très chaude. BOUTIGNY mettait SO^2 liquide, lequel bout à -10° , dans un creuset de platine porté au rouge; quelques gouttes d'eau versées dans le liquide se congelaient aussitôt. FARADAY remplaçait SO^2 liquide par CO^2 solide et l'eau par du mercure; il réussit ainsi à congeler le mercure dans un creuset de platine porté au rouge.

Différentes expériences et certains phénomènes s'expliquent par l'état sphéroïdal. Cet état est l'une des causes probables des explosions de chaudières. On peut mentionner ici également le fait bien connu qu'on peut, sans danger,

plonger la main légèrement humide ou mouillée avec de l'éther dans du plomb fondu ou même dans de la fonte ou du bronze en fusion.

4. Chaleur latente de vaporisation ou d'ébullition. — Dans l'étude des phénomènes calorifiques, qui accompagnent le passage d'un corps de l'état liquide à l'état gazeux et inversement, on doit distinguer différentes grandeurs, que nous envisagerons tout d'abord. Nous appellerons *chaleur latente de vaporisation* ρ la quantité de chaleur absorbée par l'unité de poids du liquide dans sa transformation en vapeur *saturante*. On parle quelquefois de chaleur latente d'ébullition : mais comme l'ébullition peut avoir lieu, suivant la pression extérieure, à toute température, il est clair que cette grandeur est identique à ρ . Lorsqu'une molécule-gramme, c'est-à-dire m grammes, m étant le poids moléculaire de la substance, est vaporisée, la *chaleur latente moléculaire de vaporisation* absorbée est égale à $m\rho$, ρ étant rapporté à un gramme. La grandeur ρ peut être divisée en deux parties, que nous désignerons respectivement par ρ_e et ρ_i ; la première est dépensée dans le *travail extérieur* de dilatation de la substance, dont le volume spécifique s à l'état liquide devient le volume spécifique σ à l'état de la vapeur ; la seconde partie est dépensée dans le *travail intérieur* de séparation des molécules, ou en employant la dénomination de CLAUSIUS, dans la disgrégation (page 537) de la substance. La grandeur ρ_e peut être appelée *chaleur latente externe* de vaporisation et la grandeur ρ_i *chaleur latente interne* : cette dernière est aussi nommée *chaleur latente vraie* de vaporisation. Les produits $m\rho_i$ et $m\rho_e$ représentent les mêmes grandeurs rapportées à une molécule.

On appelle *chaleur totale de vaporisation* λ la quantité de chaleur nécessaire pour échauffer l'unité de poids du liquide de 0° jusqu'à une température déterminée t et pour la transformer en vapeur saturante à cette température t . Si on désigne par q la quantité de chaleur employée à échauffer le liquide, on a

$$(5) \quad \lambda = q + \rho = q + \rho_i + \rho_e ;$$

si C est la capacité calorifique du liquide sous pression constante, on a

$$(6) \quad q = \int_0^t C dt.$$

Le travail élémentaire extérieur de dilatation est $p dv$, p désignant la pression, dv l'accroissement de volume et par suite, le travail total, dans la modification considérée sous *pression constante* p , est $p(\sigma - s)$: il en résulte que

$$(7) \quad \rho_e = Ap(\sigma - s),$$

où A désigne l'équivalent thermique du travail. Le volume s du liquide est toujours très petit comparativement au volume σ de la vapeur, de sorte qu'on peut aussi écrire

$$(8) \quad \rho_e = A p \sigma.$$

En introduisant (6) et (7) dans (5), on obtient

$$(9) \quad \lambda = \int_0^t C dt + \rho_i + A p (\sigma - s).$$

La somme $q + \rho_i$ est parfois appelée *chaleur latente de la vapeur saturante* ; elle détermine l'excès de l'énergie de la vapeur sur celle que possédait le liquide à 0°.

Les grandeurs ρ , ρ_e , ρ_i , λ et σ sont des fonctions de la température t , à laquelle elles sont rapportées ; C est une fonction de la température, celle-ci variant de 0° à t° ; la grandeur s peut, comme on l'a dit, être en général négligée, ainsi que sa dépendance à l'égard de t .

DIETERICI (1901) a signalé le premier que la quantité de chaleur dépensée dans le *travail extérieur* à de très basses températures est très petite, σ étant grand il est vrai, mais p très petit. Quand la température augmente, p croît d'abord, de même que ρ_e pour l'eau, comme nous le verrons plus loin. Mais, à la température critique, on a $\sigma = s$, et par suite $\rho_e = 0$. *La grandeur ρ_e doit donc, pour une température déterminée, atteindre un maximum.* STEFAN MEYER et RITTER ont montré que la température *absolue*, à laquelle correspond ce maximum, est égale à 0,7 de la température critique absolue.

BAKKER (1888 et 1902) a établi, pour la chaleur *interne* de vaporisation ρ_i , la formule

$$\rho_i = a \left(\frac{1}{s} - \frac{1}{\sigma} \right) = a(d_2 - d_1);$$

pour une substance donnée, a est une constante, c'est-à-dire une quantité indépendante de la température ; d_1 et d_2 sont les densités respectives du liquide et de la vapeur saturante : ρ_i varie donc proportionnellement à la différence des deux densités d_2 et d_1 .

Nous allons maintenant passer en revue les *méthodes employées pour déterminer la chaleur latente de vaporisation* et les résultats obtenus. Le premier essai de détermination de la grandeur ρ , pour l'eau, a été fait par BLACK ; il trouva $\rho = 445$. Plus tard, IRVINE obtint le nombre 430, en refroidissant dans un calorimètre de la vapeur d'eau bouillante.

Il existe deux *méthodes principales*, pour la détermination de la grandeur ρ . En premier lieu, on peut amener dans un calorimètre la vapeur d'un liquide en ébullition et la refroidir dans un serpentín. En pesant le liquide qui se condense, en déterminant la quantité de chaleur reçue par le calorimètre et en faisant la correction qu'exige le rayonnement, on trouve la grandeur cherchée ρ . En second lieu, on peut introduire dans le calorimètre lui-même une quantité déterminée du liquide étudié et mesurer le refroidissement du calorimètre produit par la vaporisation du liquide. Une autre méthode a été proposée par BROWN et SMITH (1903).

La première méthode est illustrée schématiquement par l'appareil représenté sur la figure 179. La vapeur du liquide, qui bout dans la cornue C, passe dans le serpentín S, entouré par l'eau du calorimètre, et, après s'être conden-

séc, se rassemble dans le réservoir R ; le liquide formé est enlevé par le robinet r et pesé. Le tube T met en communication la cornue et le serpentin avec l'air extérieur, de sorte que la vapeur se forme et se condense sous la pression atmosphérique : t et t' sont des thermomètres, A un agitateur, F un écran, qui protège le calorimètre contre l'action du réchaud. Soit P le poids du liquide condensé, t la température d'ébullition, t_1 la température initiale, t_2 la température finale du calorimètre, C la capacité calorifique de tous les éléments du calorimètre, y compris l'eau, c la capacité calorifique du liquide étudié ; p est alors donné par l'équation

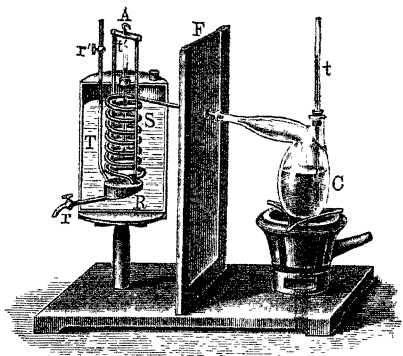


Fig. 179

$$(10) \quad Pp + Pc(t - t_1) = C(t_2 - t_1) + R,$$

où R désigne la quantité de chaleur cédée par le calorimètre dans le rayonnement durant l'expérience. Si la capacité calorifique c est inconnue, il faut faire une seconde expérience avec une autre quantité P : des deux équations, on peut alors déduire c et p . Comme sources d'erreur possibles, on peut mentionner le passage de chaleur du foyer au calorimètre, par le tube d'amenée de la vapeur, et le passage de particules de liquide entraînées par la vapeur de la cornue C dans le calorimètre. En outre, une partie de la vapeur peut se condenser, sans parvenir au calorimètre ; il est nécessaire que le liquide ainsi formé retombe dans le vase où a lieu l'ébullition. Brix a apporté une attention particulière à cette circonstance ; son appareil est représenté par la figure 180. A l'intérieur du calorimètre rempli d'eau, se trouve un vase annulaire BB, dans lequel se condense la vapeur, et qui est en communication avec l'air extérieur par le tube L ; C est l'agitateur, O le thermomètre. Le poids P est déterminé par la diminution de poids de la cornue R ; la température t est déterminée à l'avance pour la pression donnée. Le coude P force le liquide condensé en dehors du calorimètre à retomber dans la cornue.

BERTHELOT a construit un appareil très commode (fig. 181), qui comprend un vase D de 100 centimètres cubes environ de capacité, dont le col est fermé à la lampe et dont le centre est traversé par un large tube vertical soudé ba , lequel descend plus bas de 35 à 40 millimètres : c'est le vase où a lieu l'ébullition ; le serpentin SR s'ajuste à l'extrémité du tube ba et plonge dans le calorimètre de BERTHELOT. Le liquide D est échauffé par un brûleur à gaz circulaire, placé au-dessous d'une toile métallique MM'. Le calorimètre est protégé contre le rayonnement de la flamme par un couvercle en bois HH' et par une feuille mince de carton NN', recouverts d'une toile métallique. La vapeur se rend par ab dans le serpentin SR et se rassemble dans le réservoir R, en communication par un tube avec l'air extérieur.

KAHLENBERG (1901) a perfectionné l'appareil de BERTHELOT, en remplaçant le brûleur circulaire B, qui produit une surchauffe de la vapeur, par une spirale de platine placée dans le liquide D et échauffée par un courant électrique assez intense pour amener le liquide à l'ébullition.

Avant les expériences classiques de REGNAULT (1845), des déterminations

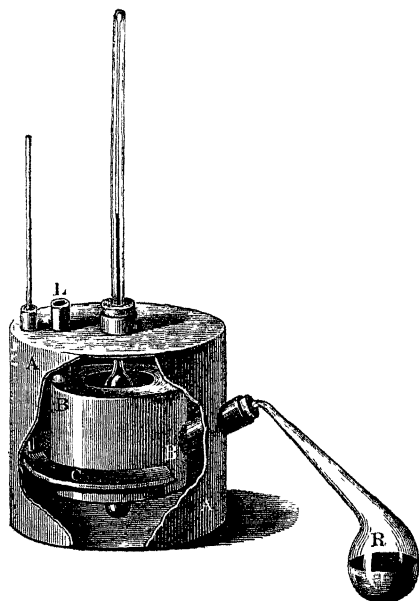


Fig. 180

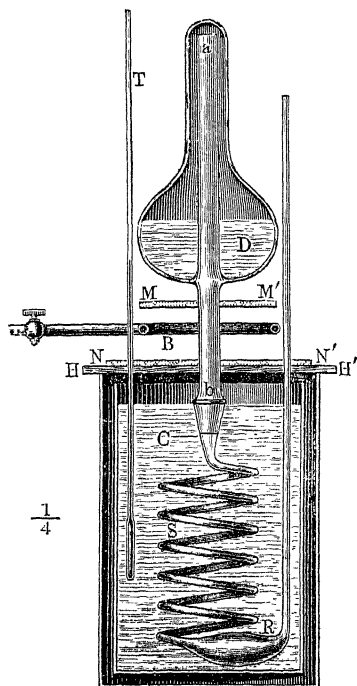


Fig. 181

de la grandeur ρ avaient été effectuées, pour l'eau et d'autres liquides, par WATT, CLÉMENT et DESORMES, RUMFORD, URE, SOUTHERN et CRIGTON, DESPRETZ, BRIE, ANDREWS et d'autres encore.

WATT avait déduit de ses observations que l'on a, pour l'eau,

$$(II) \quad \lambda = q + \rho = \int_0^t C dt + \rho = \text{const.},$$

c'est-à-dire que la quantité de chaleur nécessaire, pour transformer de l'eau à 0° en vapeur saturante à t° , est indépendante de la température t . Comme on peut poser $C = 1$ pour l'eau, on en déduit que $\rho + t = \text{const.}$; autrement dit, pour une élévation de température de 1° , la chaleur latente de vaporisation de l'eau doit diminuer d'une unité; c'est ce qu'on appelle la loi de WATT, qui est inexacte, ainsi que nous le verrons. Il en est de même de la loi de SOUTHERN et CRIGTON, d'après laquelle $\rho = \text{const.}$ pour l'eau et a pour valeur 523 à toute température. Nous ne citerons pas les nombres trouvés par tous les auteurs mentionnés ci-dessus; nous nous contenterons d'indiquer les suivants pour l'eau: RUMFORD a obtenu le nombre 570, WATT 533,

URE 593,4, BRIX 540, CLÉMENT et DESORMES 550, DESPRETZ 540, ANDREWS 535,9. Il est intéressant de constater que BERTHELOT a trouvé, avec son très simple appareil, le nombre 536,2, qui est très voisin de la valeur 536,7 donnée par REGNAULT.

Pour déterminer ρ par la *seconde* méthode (page 670), on peut se servir de l'appareil représenté dans la figure 182. Le liquide étudié se trouve dans un petit ballon à l'intérieur de l'eau du calorimètre ; il est en communication

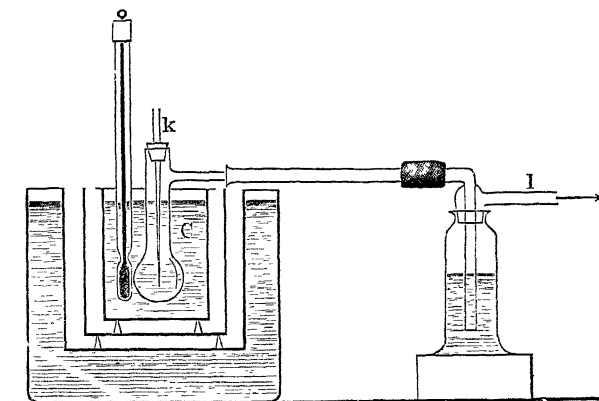


Fig. 182

par un tube l avec une pompe à air ; le tube k est étiré à son extrémité en pointe capillaire. Un thermomètre sert à déterminer le refroidissement du calorimètre. La méthode de WIRTZ (voir plus loin), dans laquelle le liquide étudié se trouve à l'intérieur d'un calorimètre à vapeur (page 205), peut être rattachée à la précédente.

J. C. BROWN et A. C. SMITH ont proposé simultanément (1903) une nouvelle méthode, dans laquelle on n'a plus à se servir d'un calorimètre. L'ébullition du liquide est produite au moyen d'un fil de platine chauffé par un courant électrique, et elle est entretenue pendant un certain temps. La quantité de liquide vaporisé est déterminée par une pesée ; la quantité de chaleur absorbée q est calculée par la formule (5), page 669,

$$q = 0,24 i e t \text{ pet. calor.}$$

Ici, t est le temps en secondes, i l'intensité du courant en ampères, e la force électromotrice en volts agissant sur le conducteur (fil de platine).

Nous passons maintenant aux célèbres expériences de REGNAULT, qui a effectué les premières déterminations exactes de la *variation de la chaleur latente de vaporisation en fonction de la température t* . L'appareil employé par REGNAULT est représenté dans la figure 183.

De la chaudière V, maçonnée au-dessus d'un foyer, s'échappe la vapeur d'eau bouillante, par un tube qui la conduit dans une boîte de distribution r , dont la construction sera indiquée plus loin ; de cette boîte la vapeur peut, au gré de l'opérateur, être envoyée dans l'un des calorimètres D ou D' ; le remplissage de ces derniers s'effectue à l'aide d'un vase J, jaugé à toute tem-

pérature, que l'on remplit jusqu'à un certain niveau marqué sur le tube en verre α et que l'on vide d'abord dans l'un des calorimètres, ensuite dans l'autre, par les conduits e ou e' . A l'intérieur de chaque calorimètre se trouvent deux sphères creuses en cuivre, communiquant entre elles par un

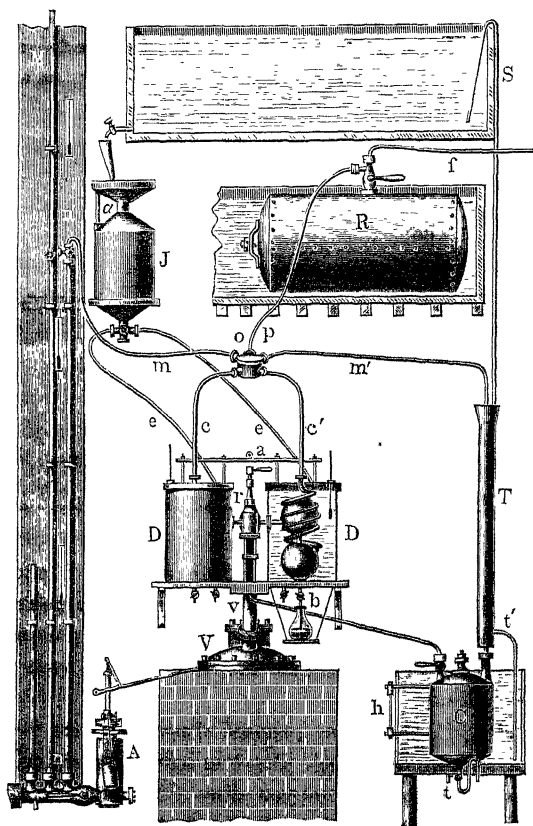


Fig. 183

tube vertical court. La vapeur pénètre dans l'une des sphères supérieures ; les sphères inférieures sont reliées par des serpentins avec les tubes c et c' . En outre les sphères inférieures portent en bas des tubes munis de robinets, pour faire écouler, à la fin de l'expérience, l'eau condensée dans le vase b ; l'augmentation de poids de ce dernier donne le poids P de vapeur condensée. Les sphères sont reliées par les tubes c , c' , p et m , avec le manomètre à mercure nm et le réservoir R , renfermant de l'air comprimé. Ce réservoir est entouré d'eau et communique en f avec une pompe foulante. La pompe A sert à refouler du mercure dans le manomètre. En faisant varier la pression p , qui est la même dans toutes les parties de l'appareil, c'est-à-dire dans la chaudière et dans les calorimètres, la température d'ébullition peut varier dans de larges limites. On voit que p est égal à la tension de la vapeur saturante. La construction de la boîte de distribution r se comprend à l'aide des figures 184 et 185 ; la première est une coupe par un plan perpendiculaire au

plan de la figure 183, la seconde une coupe par un plan parallèle. La vapeur passe par le tube *o*, placé derrière *r* sur la figure 183, et enveloppé par le tube *mn* renfermant également de la vapeur, ce qui diminue les chances de condensation de la vapeur dans *o*. De ce tube, la vapeur gagne une boîte cylindrique fermée (sur la figure 185, l'orifice d'entrée est indiqué en pointillé), qui renferme une cloche *e* ouverte en bas ; celle-ci est munie d'un orifice circulaire (*c* sur la figure 184) et elle est rodée dans un cône où elle peut tourner comme un robinet : à ce cône, aboutissent les extrémités des deux tubes *c*, qui relient la boîte de distribution aux calorimètres.

En faisant tourner le robinet cloche au moyen d'une poignée (*fig. 183*), on peut mettre sa cavité intérieure en communication avec l'un des calorimètres ou interrompre l'arrivée de la vapeur dans ces derniers. L'eau, qui s'est formée avant l'introduction de la vapeur dans le calorimètre, s'écoule dans le vase *C*, relié par le tube *m'* avec les autres parties du système. Le tube large *T*, parcouru par un courant continu d'eau froide, sert à refroidir le tube *m'*, dans lequel peut pénétrer de la vapeur de *C* au début de l'expérience, avant la mise en communication de la boîte de distribution avec l'un des calorimètres. La température de la vapeur dans la chaudière *V* est déterminée au moyen de plusieurs thermomètres ; ceux-ci se trouvent dans des tubes en fer, encastrés dans le couvercle de la chaudière *V*.

REGNAULT a déterminé, dans ses expériences, la *chaleur totale de vaporisation* λ (page 669). c'est-à-dire la somme

$$(12) \quad \lambda = q + p = \int_0^t C dt + p ;$$

38 déterminations de la grandeur λ pour $t = 100^\circ$ ont donné en moyenne

$$(13) \quad \lambda_{100} = 636,67,$$

les valeurs extrêmes étant 635,6 et 638,4.

En remplaçant la pompe foulante, qui servait à comprimer l'air dans le réservoir *R* (*fig. 183*) par une pompe aspirante, REGNAULT a pu diminuer la pression jusqu'à 171^{mm} . En général, dans ses expériences, la pression *p* variait de $170^{\text{mm}},91$ à $10354^{\text{mm}},84$, et la température d'ébullition de $63^\circ,02$ à $194^\circ,4$.

Les résultats des expériences de REGNAULT sur l'eau sont réunis dans le tableau suivant :

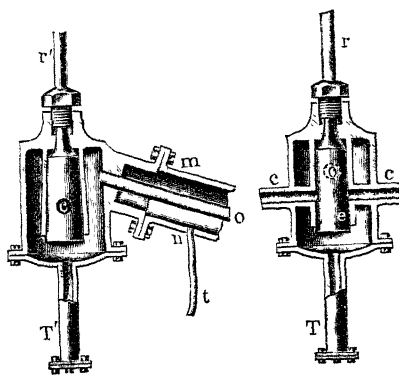


Fig. 184

Fig 185

Pression p	Température t°	Chaleur totale de vaporisation λ	Chaleur latente de vaporisation $\rho = \lambda - q = \lambda - t$
170,91	63,02	625,5	562,5
369,80	81,03	628,8	547,8
760,00	100,00	636,7	536,7
1448,17	119,25	642,3	523,0
2285,26	134,4	649,0	514,6
3042,51	144,3	649,7	505,4
3883,14	153,5	650,1	496,6
4643,15	160,3	653,1	492,8
6127,67	171,6	655,5	483,9
8056,49	183,5	662,6	479,2
10354,84	194,4	665,4	471,1

Les nombres de la dernière colonne sont calculés en supposant que $C = 1$ pour l'eau et par suite $q = t$. REGNAULT a donné pour la grandeur λ la formule empirique suivante :

$$(14) \quad \lambda = 606,5 + 0,305t.$$

Elle fournit pour $t = 0^\circ$ et $t = 100^\circ$ les valeurs respectives $\lambda_0 = 606,5$ et $\lambda_{100} = 637,0$ et montre l'inexactitude de la loi de WATT (page 672), qui admettait que pour l'eau $\lambda = \text{const.}$, c'est-à-dire est indépendant de t . Posons $C = 1$ et par suite $q = t$, nous obtenons, pour la *chaleur latente de vaporisation de l'eau* $\rho = \lambda - t$,

$$(15) \quad \rho = 606,5 - 0,695t;$$

pour $t = 0^\circ$ et $t = 100^\circ$, on a respectivement $\rho_0 = 606,5$ et

$$(16) \quad \rho_{100} = 537,0.$$

REGNAULT a pris pour q l'expression plus exacte

$$q = t + 0,00002t^2 + 0,0000003t^3,$$

qui donne

$$(16,a) \quad \rho = 606,5 - 0,695t - 0,00002t^2 - 0,0000003t^3.$$

D'après cette formule, on a $\rho_{100} = 536,50$, $\rho_{110} = 500,788$ et $\rho_{200} = 464,300$. Plus la température de l'eau est élevée, plus la chaleur latente de vaporisation est faible.

Pour pouvoir distinguer la chaleur latente interne ρ_i de la chaleur latente externe ρ_e , il faut connaître le volume spécifique σ de la vapeur saturante, car on peut poser $\rho_e = A p \sigma$, voir (8), page 669. Nous verrons, dans le paragraphe suivant, comment on peut calculer σ , et, dans le prochain Chapitre,

nous étudierons les méthodes employées pour déterminer expérimentalement cette grandeur.

On a pour l'eau, d'après ZEUNER,

$$(17) \quad \rho_e = 31,10 + 0,096t - 0,00002t^2 + 0,0000003t^3.$$

CLAUSIUS a pris les formules plus simples suivantes :

$$(18) \quad \begin{cases} \rho = 607 - 0,708t. \\ \rho_e = 31,6 + 0,083t. \end{cases}$$

L'expression de ρ_e confirme ce qui a été dit plus haut (page 670) relativement à l'augmentation initiale de cette grandeur, quand la température croît.

On obtient, pour la chaleur latente interne ou *chaleur vraie de vaporisation*,

$$(19) \quad \rho_i = 575,4 - 0,791t.$$

ZEUNER a établi des tableaux, pour toute une série de grandeurs qui se rapportent à la vaporisation ; nous empruntons à ces tableaux les valeurs numériques suivantes pour l'eau :

t	$T = t + 273$	p^{mm}	$\frac{dp}{dt}$	λ	ρ	ρ_e	ρ_i
— 20°	253°	0,927	0,0769	600,40	620,39	29,57	590,82
— 10	263	2,093	0,1611	603,45	613,45	30,30	583,15
0	273	4,600	0,329	606,50	606,50	31,07	575,43
25	298	25,55	1,402	614,12	589,11	33,20	555,91
50	323	91,98	4,580	621,75	571,66	35,54	536,12
75	348	288,5	12,10	629,37	554,14	37,96	516,18
100	373	760,0	27,19	637,00	536,50	40,20	496,30
125	398	1743,9	53,79	644,62	518,73	42,25	476,48
150	423	3581,2	96,17	652,25	500,79	44,09	456,70
175	448	6717,4	158,32	659,87	482,65	45,71	436,94
200	473	11689,0	243,44	667,50	464,30	47,13	417,17

Les deux dernières colonnes, qui indiquent combien de chaleur est dépensée, dans la vaporisation, pour le travail extérieur (ρ_e), et combien, pour le travail intérieur (ρ_i), présentent un intérêt particulier. La grandeur ρ_e augmente en même temps que la température, tandis que ρ_i diminue quand t croît. A une température déterminée, on a $\rho_i = 0$; si on admet que la formule (19) est tout à fait exacte, on obtient $\rho_i = 0$ pour $t = 727^{\circ},5$.

La formule (14) donnée par REGNAULT pour λ a été soumise plusieurs fois à une critique approfondie. Ainsi, HERWIG a montré que pour $t < 50^{\circ}$, elle donne certainement des valeurs trop faibles. WINKELMANN a trouvé que les nombres résultant des expériences de REGNAULT conduisent à une formule

plus compliquée telle que $\lambda = A + Bt + Ct^2 + Dt^3$; WÜLLNER a employé une formule à trois termes et a obtenu

$$(20) \quad \begin{cases} \lambda = 589 + 0,6003t - 0,001246t^2, \\ \rho = 589 - 0,3997t - 0,001246t^2; \end{cases}$$

pour $t = 0^\circ$, on a $\lambda_0 = \rho_0 = 589$, tandis que la formule de REGNAULT donne 606,5; la différence est assez importante. DIETERICI a cherché à déterminer la grandeur ρ_0 directement, en employant le calorimètre à glace de BUXSEN et en vaporisant l'eau lentement, dans le vase intérieur, sous une pression de 3^{mm}; DIETERICI a obtenu, comme moyenne de quatre séries d'observations,

$$\rho_0 = 596,73.$$

Au moyen des recherches de DIETERICI (1905) sur le calorimètre de BUXSEN et sur l'équivalent mécanique de la chaleur, A. W. SMITH (1907) a calculé la valeur

$$\rho_0 = 2\,497,9 \text{ joules.}$$

SVENDSSON a trouvé par la même méthode $\rho_0 = 599,92$.

REGNAULT a trouvé *expérimentalement* $\rho_{100} = 536,7$; BERTHELOT a obtenu presque le même nombre, ainsi que nous l'avons fait remarquer à la page 673. LOUGLININE, dont l'appareil sera décrit plus loin, a trouvé, pour λ au point d'ébullition, la valeur 537, qui diffère également très peu de celle de REGNAULT. HERKER (1896) a trouvé $\rho_{100} = 540,4$, mais lui-même estime que la valeur déterminée par REGNAULT mérite plus de créance.

GRIFFITHS (1895) a obtenu $\rho = 572,60$ à $40^\circ,15$ et $\rho = 578,70$ à 30° . En réunissant ses nombres aux résultats des observations de REGNAULT et de DIETERICI, il est arrivé à la formule

$$(21) \quad \rho = 596,63 - 0,6010t.$$

BUCHWALDT a donné une formule très compliquée pour ρ .

STARKWEATHER (1899) a déduit des observations de REGNAULT deux formules, l'une applicable au-dessus de 100° :

$$\lambda = 603,2 + 0,356t - 0,00021t^2,$$

et l'autre au-dessous de 100° :

$$\lambda = 598,9 + 0,442t - 0,00064t^2,$$

la calorie à 15° étant prise pour unité.

AMES (1900) a rassemblé toutes les déterminations de ρ pour l'eau et rapporté les résultats à la calorie *moyenne* (entre 0° et 100°); il estime que les valeurs les plus sûres sont les suivantes :

Observateur	Température	ρ
DIETERICI.	0°	602,7
GRIFFITHS.	30°	579,25
»	40°.15	573,15
REGNAULT.	99°,88	536,67

Des mesures excellentes ont été récemment effectuées par HENNING (1906, 1909) et par A. W. SMITH (1907).

Dans son premier travail, HENNING (1906) a déterminé la chaleur de vaporisation de l'eau entre 30° et 100°. L'eau en ébullition se trouvait dans un vase de cuivre, d'où la vapeur était conduite par un tube dans le vase où elle se condensait. L'ébullition était entretenue par un courant électrique; on mesurait l'énergie électrique dépensée ainsi que le poids de la quantité d'eau vaporisée et condensée. HENNING a obtenu, comme résultat, la formule suivante, valable entre 30° et 100°,

$$\rho = 94,210(365 - t)^{0,21219},$$

en calories à 15°. Dans son second travail, HENNING (1909) a déterminé la chaleur de vaporisation ρ de l'eau entre 100° et 180°, la pression dans l'appareil étant élevée jusqu'à 10 atmosphères. Les résultats de ses recherches sont indiqués dans le tableau suivant :

t	ρ	t	ρ
30°,12	579,0	102°,34	536,93
49°,14	569,55	120°,78	525,32
64°,85	559,47	140°,97	509,60
77°,34	552,47	160°,56	495,95
89°,29	545,76	180°,72	481,99
100°,59	538,25		

A l'aide d'une formule d'interpolation, HENNING a calculé ρ pour 30°, 40°, etc. jusqu'à 180°. Nous donnons quelques-uns de ses nombres seulement :

$t = 30^\circ$	50°	70°	90°	100°	120°	140°	160°	180°
$\rho = 579,3$	568,5	557,1	545,0	538,7	525,3	510,9	496,6	482,2.

A. W. SMITH (1907) a employé une méthode particulière : à travers l'eau, dont la température était maintenue constante par un conducteur électrique échauffé, on faisait passer un courant d'air sec, qui cédait ensuite la vapeur formée dans deux vases contenant de l'acide sulfurique concentré. La quantité de chaleur était mesurée par l'énergie électrique dépensée. Les expériences

ont été faites avec des températures comprises entre 14° et 40° ; elles ont donné en joules ;

$$\rho = 2502,5 - 2,43t$$

ou en calories moyennes

$$\rho = 597,44 - 0,580t.$$

La chaleur latente de vaporisation d'autres liquides que l'eau a été déterminée par beaucoup de physiciens.

REGNAULT s'est servi dans ses déterminations de différentes méthodes. Pour trouver ρ à la température d'ébullition sous la pression atmosphérique normale, il employait un appareil relativement simple, qui rappelle celui de BRIX (page 671). WIRTZ fixait un petit vase, renfermant le liquide étudié, à un fil plongé dans la chambre d'un calorimètre à vapeur (page 205), et il comparait les quantités d'eau condensées, lorsque le vase était rempli avec le liquide et quand il était vide. La différence donnait la quantité de chaleur latente de la vapeur d'eau, qui était dépensée pour la vaporisation du liquide. SCHIFF a déterminé la grandeur ρ , pour beaucoup de liquides organiques, par la méthode de BRIX. CHAPPUIS et MATHIAS ont mesuré ρ pour les gaz liquéfiés ; nous reviendrons sur leurs travaux.

PERSON a déterminé ρ pour le soufre et le mercure ; il a obtenu pour le soufre $\rho = 362$ ($t = 589^{\circ}$), pour le mercure $\rho = 62$ ($t = 623^{\circ}$). ANDREWS a trouvé pour le brome, par la méthode de BRIX, $\rho = 45,6$ ($t = 331^{\circ}$). BERTHELOT a également déterminé la grandeur ρ pour différentes substances (acide azotique, acide acétique, etc.), en utilisant son appareil (page 671, fig. 181).

RAMSAY a proposé une méthode remarquable de comparaison des valeurs de ρ , pour des liquides différents à leurs températures d'ébullition ; on fait passer un même courant électrique, dans des fils de platine respectivement plongés dans les différents liquides, qui sont ainsi amenés à l'ébullition. La perte de poids de chaque vase détermine la quantité de liquide vaporisée et la chaleur absorbée se calcule facilement, quand on connaît l'intensité du courant et les résistances respectives des fils. Pour déduire des valeurs relatives les valeurs absolues, RAMSAY et MISS MARSHALL se sont servis de la valeur de ρ , déterminée sur leur demande par GRIFFITHS, pour la benzine ; ce dernier a trouvé qu'on peut prendre, entre 20° et 50° , $\rho = 107,05 - 0,158t$ (en calories rapportées à 15°). On obtient, pour le point d'ébullition ($80^{\circ},2$), $\rho = 94,37$.

SVENDSSON s'est servi du calorimètre à glace de BUNSEN, dans la détermination de la valeur de ρ pour différents liquides à 0° .

Revenons maintenant aux recherches que REGNAULT a faites en vue de déterminer les variations de la chaleur latente de vaporisation ρ de différents liquides en fonction de la température ; REGNAULT s'est servi à cet effet d'un appareil analogue à celui de la figure 179, lorsque la température d'ébullition est élevée ou qu'il s'agit de déterminer ρ pour des pressions supérieures à la pression atmosphérique. Pour de faibles pressions, ainsi que pour les liquides

bouillant à une température relativement basse, REGNAULT a employé la seconde des deux méthodes indiquées à la page 670. Son appareil est représenté sur les figures 186 et 187. Dans la première est figuré le calorimètre, à l'intérieur duquel se trouve le vase A renfermant le liquide qui se vaporise. Le tube mn , qui est fermé par un bouchon pendant l'expérience, sert à l'introduction du liquide. Les boîtes plates B, C et D sont divisées par des

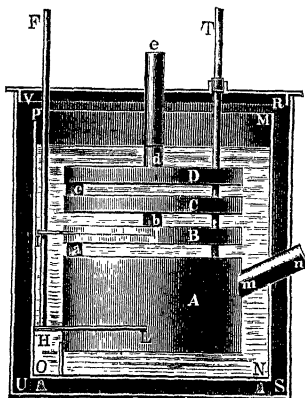


Fig. 186

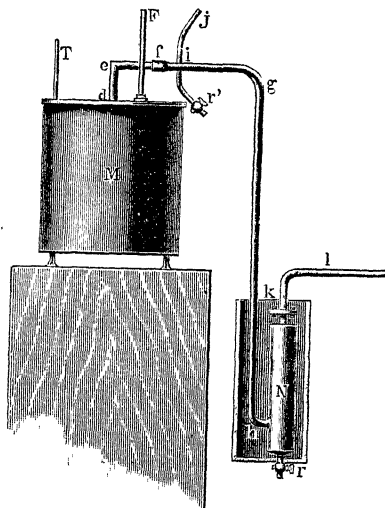


Fig. 187

cloisons en spirale, formant des canaux qui communiquent entre eux et avec le vase A, au moyen des tubes courts a , b et c ; le tube de est relié aux autres parties de l'appareil; T est le thermomètre, FHIJL l'agitateur. Le tube de est relié au récipient N (fig. 187), qui se trouve dans un mélange réfrigérant et communique par le tube kl avec un grand réservoir, où l'air peut être raréfié au degré voulu avec une pompe. Le tube $r'ij$ est réuni à un manomètre.

Soit c la capacité calorifique du calorimètre, t_1 et t_2 les températures initiale et finale; la quantité de chaleur cédée par le calorimètre est alors $c(t_1 - t_2) + R$, R désignant la chaleur perdue par rayonnement. Soit en outre P le poids initial du liquide, P' le poids du liquide resté dans le calorimètre après l'expérience et t la température d'ébullition, à laquelle le liquide commence à se refroidir. La chaleur totale dépensée pendant l'expérience est donc $c(t_1 - t_2) + R + C(P - P')(t_1 - t)$, où C est la capacité calorifique moyenne du liquide entre t° et t_1° . Aux dépens de cette chaleur, s'est vaporisée en premier lieu la quantité de liquide $P - P'$, en employant la chaleur $(P - P')\gamma$; en second lieu, le liquide subsistant à la fin de l'expérience s'est échauffé jusqu'à t_2° , ce qui exige la quantité de chaleur $P'C'(t_2 - t)$, où C' est la chaleur spécifique moyenne entre t° et t_2° ; en troisième lieu, la vapeur formée à t° , dans le passage à travers les tubes à l'intérieur du calorimètre, s'est échauffée jusqu'à la température de ce dernier, qu'on peut prendre égale à $\frac{1}{2}(t_1 + t_2)$; elle a absorbé la quantité de chaleur $\gamma(P - P')\left(\frac{t_1 + t_2}{2} - t\right)$.

où γ désigne la chaleur spécifique de la vapeur. On obtient ainsi l'équation

$$(22) \quad c(t_1 - t_2) + R + C(P - P')(t_1 - t) \\ = \rho(P - P') + P'C'(t_2 - t) + \gamma(P - P')\left(\frac{t_1 + t_2}{2} - t\right),$$

qui sert à la détermination de ρ ; si tout le liquide s'est vaporisé ($P' = 0$), on a, pour $\lambda = \rho + Cl_1$,

$$(23) \quad \lambda = \frac{c(t_1 - t_2) + R}{P} + Cl_1 - \gamma\left(\frac{t_1 + t_2}{2} - t\right).$$

REGNAULT a étudié le sulfure de carbone, la benzine, l'éther, l'acétone (C^3H^6O), le chloroforme et le chlorure de carbone (CCl^4). Il a trouvé pour λ les formules suivantes :

Sulfure de carbone . . .	$\lambda = 90,0 + 0,14601t - 0,0004123t^2$
Ether	$\lambda = 94,0 + 0,45000t - 0,00055556t^2$
Acétone	$\lambda = 140,5 + 0,36644t - 0,000516t^2$
Chloroforme	$\lambda = 67,0 + 0,1375t$
Chlorure de carbone . . .	$\lambda = 52,0 + 0,14625t - 0,000172t^2$
Benzine	$\lambda = 109,0 + 0,2443t - 0,0001315t^2$

En retranchant Cl , C désignant la chaleur spécifique moyenne du liquide entre 0° et t° , REGNAULT a obtenu, pour la *chaleur latente de vaporisation* ρ :

Sulfure de carbone . . .	$\rho = 90,0 - 0,08922t - 0,0004938t^2$
Ether	$\rho = 94,0 - 0,07901t - 0,0008514t^2$
Acétone	$\rho = 140,5 - 0,13999t - 0,0009125t^2$
Chloroforme	$\rho = 67,0 - 0,09485t - 0,0000507t^2$
Chlorure de carbone . . .	$\rho = 52,0 - 0,05173t - 0,0002626t^2$
Benzine	$\rho = 109,0 - 0,13550t - 0,0008515t^2$

ZEUNER a calculé, pour les cinq premières substances, la chaleur latente externe ρ_e , ainsi que la chaleur latente interne ρ_i , en se servant de formules qui seront indiquées dans le Chapitre suivant. Nous empruntons quelques nombres à ses tableaux

Sulfure de carbone					Chloroforme			
t	p	ρ	ρ_e	ρ_i	p	ρ	ρ_e	ρ_i
0°	127,9	90,0	7,21	82,8	59,72	67,1	4,53	62,6
50	857,2	84,3	8,24	76,1	535,1	62,1	5,38	56,7
100	3325,0	76,1	8,81	67,3	2429,0	57,0	5,98	51,0
150	9096,0	65,5	8,89	56,6	7280,0	51,7	6,51	45,2
Ether					Acétone			
t	p	ρ	ρ_e	ρ_i	p	ρ	ρ_e	ρ_i
0°	184,4	94,0	7,52	86,5	63,33	140,5	8,65	132,8
50	1265,0	87,9	8,48	79,4	608,8	131,2	11,32	119,9
100	4953,0	72,6	8,93	63,7	2796,0	117,4	12,15	105,2
120	7719,0	72,3	8,66	63,6	4552,0	110,6	12,28	98,3
150	—	—	—	—	7007,0	103,0	12,30	90,6

On voit également ici que p_e augmente et p_i diminue dans tous les cas (sauf pour l'éther), lorsque la température croît.

W. M. LOUGUININE s'est servi, dans la détermination de λ pour différents liquides, de l'appareil représenté par la figure 188. La vapeur du liquide pénètre par le tube BB dans la chambre AA, où débouchent les tubes p et cc ; le tube cc , qui conduit au condenseur D, s'ouvre et se ferme facilement, en soulevant ou en abaissant le couvercle d ; la vis et les manettes qq servent à cette manœuvre. Au début de l'expérience, le tube cc est fermé, p ouvert et

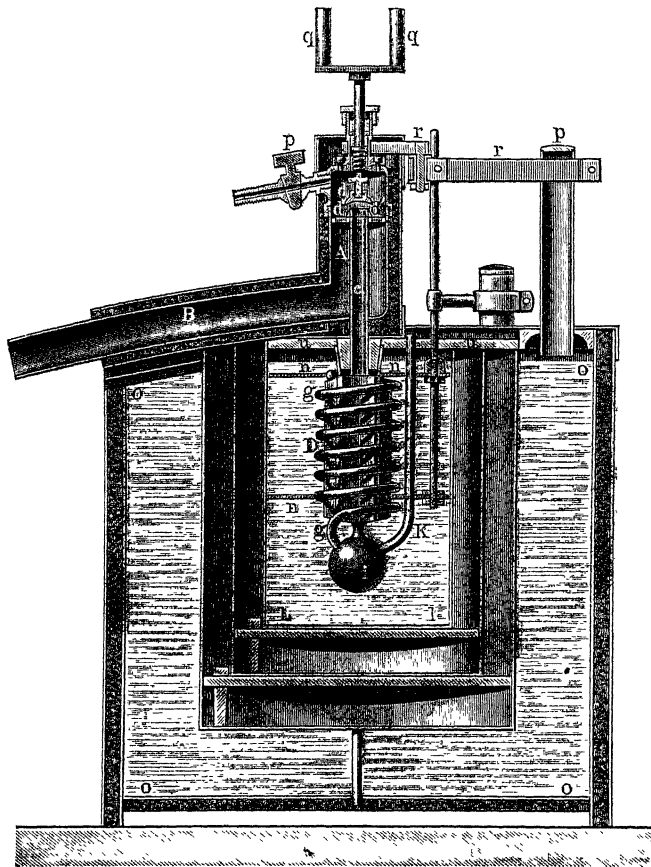


Fig. 188

la vapeur parvient par p dans le récipient. Quand toutes les parties de l'appareil ont pris une température constante, le tube p est fermé et le tube cc ouvert. La vapeur passe dans le tube prismatique D à section hexagonale; la vapeur non condensée passe par le serpentin gg , qui relie l'extrémité supérieure du tube D à la sphère creuse i ; cette dernière n'est pas en communication directe avec le tube D. Enfin, le tube KK établit la communication entre la sphère i et l'air extérieur; nn est l'agitateur. Dans le calorimètre, est plongé un thermomètre, qui n'est pas représenté sur la figure 188. La disposition

générale de toutes les parties de l'appareil est donnée par la figure 189. On voit ici les tubes B, A et *p*, les manettes *qq* et le thermomètre *t*. L'agitateur est mû par un petit électromoteur. Le calorimètre repose sur des pieds en ébonite, à l'intérieur d'un vase en cuivre, dont la paroi intérieure est argentée; ce vase se trouve lui-même à l'intérieur d'un vase protecteur rempli d'eau (système de BERTHELOT). Le liquide étudié bout dans le vase *a*; l'écran en bois T protège l'appareil contre un échauffement par le vase *a*. La figure 190,

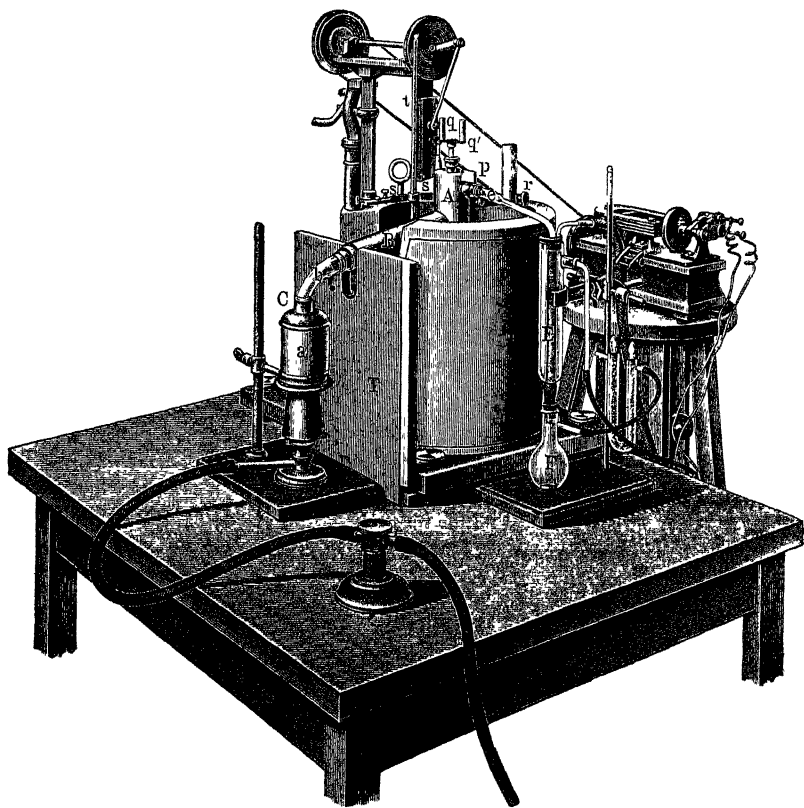


Fig 189

où le même vase est désigné par la lettre F, illustre la méthode de transvasement dans F d'une quantité déterminée d'un liquide, qui attire fortement l'humidité de l'air et cependant doit être étudié anhydre; tels sont, par exemple, certains alcools. Le liquide est introduit par BC dans le vase gradué A. Le tube *aa* descend presque jusqu'au fond du vase A; il est muni d'un robinet *b* et d'un cône *c*. Quand le vase F et le tube avec le robinet *d* ont été soigneusement desséchés, ce tube est introduit dans le cône *c*, les robinets *b* et *d* sont ouverts, et on fait alors passer la quantité nécessaire de liquide de A dans F, au moyen de la poire en caoutchouc E; le tube D est rempli de chlorure de calcium.

Avec cet appareil, LOUGUININE a pu faire des mesures très précises. Il a

trouvé pour l'eau $\lambda = 636,19$ à $100^{\circ},02$, ce qui est un résultat très voisin de celui de REGNAULT ; pour la benzine dépourvue d'eau, il a trouvé $\rho = 92,91$ et SCHIFF, $\rho = 93,40$.

ANDREWS, BERTHELOT, JAHN, LIEBETANZ, NEESEN et d'autres encore se sont aussi occupés de la détermination de la chaleur latente de vaporisation de différents liquides.

La chaleur latente de vaporisation des gaz liquéfiés a été déterminée par FAVRE et SILBERMANN (1853), REGNAULT (1871), FAVRE (1874), MATHIAS et

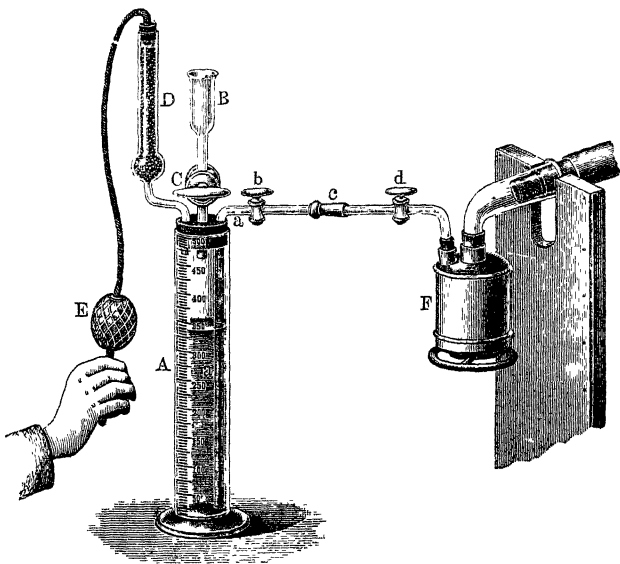


Fig. 190

CAILLETET, CHAPPUIS (1888), MATHIAS (1890), BEHN (1900), ALT (1904, 1906), ESTREICHER (1904), SHEARER (1905), TENNER et RICHMYER (1905), et DEWAR (1905).

REGNAULT a déterminé ρ avec beaucoup de soin pour CO^2 , AzH^3 , $\text{C}^2\text{H Cl}$, CH^3Cl , SO^2 , SH^2 et l'éther méthylique. Les résultats pour CO^2 étaient déjà publiés en 1870 dans ses *Expériences* etc. ; mais, pendant le siège de Paris, ses appareils et les résultats de ses observations furent anéantis et ces derniers n'ont été reconstitués ensuite que pour AzH^3 et $\text{C}^2\text{H}^3\text{Cl}$, au moyen de notes qui avaient pu être sauvées ; les résultats relatifs à SO^2 , SH^2 , CH^3Cl et l'éther méthylique se sont trouvés définitivement perdus. REGNAULT a trouvé pour CO^2 à 0° , $\rho = 55,64$; pour AzH^3 à $7^{\circ},8$, $\rho = 294,21$ et pour le chlorure d'éthyle $\text{C}^2\text{H}^5\text{Cl}$ à $20^{\circ},08$, $\rho = 87,73$.

FAVRE a obtenu $\rho = 142,2$ pour CO^2 (-78°), $\rho = 101,0$ pour Az^2O (-89°), et $\rho = 88,2$ pour SO^2 (-10°).

MATHIAS a employé une méthode très ingénieuse : il introduisait le vase, qui contient le gaz liquéfié, dans un calorimètre, dont l'eau était maintenue à température constante par de l'acide sulfurique tombant goutte à goutte, tandis

que le liquide se vaporisait lentement. Le développement de chaleur dans le mélange d'eau et d'acide sulfurique, étudié au préalable d'une manière précise, permettait de calculer ρ . MATHIAS a trouvé $\rho = 56,47$ pour CO^2 (0°), $\rho = 52,3$ pour Az^2O (10°) et $\rho = 91,87$ pour SO^2 (0°); il a poursuivi les mesures pour CO^2 jusqu'au voisinage de la température critique. Nous reviendrons sur ce travail dans le § 5.

CHAPPUIS a obtenu les valeurs numériques suivantes, relatives à la vaporisation à 0° :

CO^2	SO^2	CH^3Cl	C^2Az^2
$\rho = 56,25$	91,7	96,9	103,0.

BEHN a trouvé $\rho = 50,8$ pour l'air liquide, $\rho = 142,4$ pour CO^2 (-78°).

ALT (1904) a déterminé ρ , pour l'oxygène liquide, entre $-183^\circ,0$ et $-201^\circ,5$, et pour l'azote liquide entre $-196^\circ,5$ et $-210^\circ,0$. Les valeurs extrêmes de ρ ont été pour l'oxygène

$$\begin{array}{cc} -183^\circ,0 & -201^\circ,5 \\ \rho = 52,09 & 59,10. \end{array}$$

La fonction $\rho = f(t)$ est représentée par une ligne à courbure très accentuée. La fonction paraît être linéaire pour l'azote; on a alors

$$\rho = 1,073 - 0,2428t$$

et les valeurs extrêmes sont

$$\begin{array}{cc} -195^\circ,5 & -210^\circ,0 \\ \rho = 48,78 & 52,06. \end{array}$$

Dans un grand travail ultérieur, ALT (1905) a de nouveau mesuré ρ pour l'oxygène entre $-182^\circ,98$ et -205° , et pour l'azote entre $-195^\circ,55$ et -210° . La valeur de ρ a varié, entre ces températures, de 50,92 à 55,52 pour l'oxygène et de 47,65 à 51,61 pour l'azote. La dépendance entre ρ et la température se traduit par les formules linéaires :

$$\begin{array}{ll} \text{Oxygène} & \dots \rho = 60,67 - 0,2080 T, \\ \text{Azote} & \dots \rho = 68,85 - 0,2736 T, \end{array}$$

où $T = 273,04 + t$ est la température absolue. A la température d'ébullition normale (760^{mm}), on obtient

$$\begin{array}{ll} \text{Oxygène} & -182^\circ,93 \dots \rho = 50,92, \\ \text{Azote} & -195^\circ,55 \dots \rho = 47,65. \end{array}$$

SHEARER (1902) avait déjà déterminé antérieurement ρ pour l'air, d'après la méthode électrique décrite plus haut. Pour l'air, qui contient 21,8 pour cent d'oxygène, il avait obtenu $\rho = 44,2$, pour 56 pour cent d'oxygène $\rho = 50,57$ et pour 72 pour cent $\rho = 51,7$. Plus tard (1903), il a trouvé pour l'oxygène pur $\rho = 61$, pour l'azote pur $\rho = 49,73$ et pour l'air avec 48 pour cent d'oxygène $\rho = 50,6$, avec 90 pour cent $\rho = 59,0$.

TENNER et RICHTMYER ont répété les mesures de SHEARER avec son appareil et ont obtenu, pour l'air contenant de 20 à 95 pour cent d'oxygène, des valeurs de ρ à peu près constantes, qui ont donné en moyenne $\rho = 51$ environ ; avec 97,6 pour cent d'oxygène, ils ont trouvé $\rho = 54,1$.

ESTEREICHER (1904) a obtenu pour l'oxygène $\rho = 57,8$ et pour l'anhydride sulfureux $\rho = 95,9$.

Enfin DEWAR (1905) a déterminé ρ pour O^2 , Az^2 et H^2 , en plongeant un morceau de plomb dans le liquide et en mesurant la quantité vaporisée ; il a obtenu

Oxygène	Azote	Hydrogène
$\rho = 51,15$	50,4	123,1.

KOURBATOW (1902) a mesuré la chaleur de vaporisation du mercure. Il a trouvé à la température d'ébullition, sous la pression atmosphérique normale, c'est-à-dire à 358° environ,

$$\rho = 67,8.$$

PERSON (1843) avait obtenu $\rho = 62$.

TECHNER (1904) a fait un essai intéressant pour suivre la chaleur de vaporisation de l'éther éthylique jusqu'au voisinage de la température critique.

Beaucoup d'auteurs ont cherché à établir une relation entre la chaleur latente de vaporisation et les autres grandeurs physiques, relatives à la substance considérée.

En 1818, dans un travail imprimé en 1823, DESPRETZ a énoncé la loi que la chaleur de vaporisation ρ est inversement proportionnelle à la densité δ de la vapeur à la température d'ébullition. D'après URE (1819), on a $\rho\delta + t = \text{const.}$, où t est la température d'ébullition. PERSON (1843) a remarqué le premier que les valeurs de ρ et de t augmentent ou diminuent simultanément pour différents liquides. Plus tard (1846), il a modifié cette loi de la manière suivante : à une même pression, les valeurs de ρ sont égales, si les volumes respectifs σ de la vapeur sont égaux ; à une plus grande valeur de σ correspond aussi une plus grande valeur de ρ . Toutes ces lois se sont trouvées inexactes, quand on les a vérifiées de plus près.

PICTET (1876) et TROUTON (1884) ont découvert la relation très importante qui suit : la chaleur latente moléculaire d'ébullition à une pression donnée p est, pour des substances différentes, proportionnelle à la température absolue d'ébullition. Si m est le poids moléculaire et T la température d'ébullition, on a, d'après PICTET et TROUTON, pour p donné,

$$(24) \quad \frac{m\rho}{T} = k,$$

k étant un nombre à peu près le même pour des substances différentes, qui oscille entre 20 et 21 à la température normale d'ébullition, c'est-à-dire pour $p = 1^{\text{atm}}$. La loi exprimée par la formule (24) porte aujourd'hui le nom de règle de TROUTON, bien qu'elle remonte à PICTET.

Les déterminations de WIRTZ, SCHIFF, CHAPPUIS, KOURBATOW et d'autres

encore ont confirmé cette règle ; en particulier, SCHIFF a trouvé, pour toute une série de substances, des valeurs de k , qui varient entre 19,8 et 21,0. Mais il y a aussi toute une série d'exceptions. Ainsi, pour l'eau $k = 25,9$, pour l'alcool éthylique $k = 24,0$, pour l'alcool méthylique $k = 25,4$. Pour le brome, on a $k = 21,5$, pour le soufre $k = 19,6$, pour le mercure $k = 20$; à 0°, on obtient, pour SO_2 , $k = 22,3$, pour le cyanogène 22,0, et pour CO_2 12,6 seulement ; à la température d'ébullition ($-78^\circ, 2$), la valeur de k pour CO_2 serait probablement 24. A des températures différentes, on obtient, pour une même substance, des valeurs de k différentes.

LOUGUININE a trouvé que k est un nombre presque constant pour les alcools de la série des corps gras : il est égal à peu près à 26 ; pour les éthers de la série des corps gras et pour les hydrocarbures aromatiques, k s'approche de 20 à 21 ; mais, pour les acides gras, il descend jusqu'à 13. PAGLIANTI, OSTWALD, LINEBARGER, VAN ALBEL, BROWN et d'autres encore se sont aussi occupés de cette question.

KOURBATOW (1902-1903), qui a beaucoup étudié la règle de TROUTON, a donné une liste de 74 substances satisfaisant à cette règle et pour lesquelles k est voisin de 21 ; mais il a aussi envisagé les exceptions, qui sont nombreuses, et a montré qu'elles s'expliquent par la dissociation ou la polymérisation des molécules de la vapeur. Il a trouvé pour le mercure $k = 21,5$, pour l'aniline $k = 22,3$.

Nous parlerons dans le prochain paragraphe et dans le Chapitre XIII de la signification théorique de la règle de TROUTON.

BAKKER (1895) a donné l'expression suivante :

$$(24, a) \quad \frac{\mu_p^0}{T} = R + \frac{27}{64} \frac{R^2 T_k^2}{p_k v T},$$

où R désigne la constante des gaz, T_k la température critique, p_k la pression critique (voir Chap. XIII, § 6), v le volume du liquide à la température T .

BATSCHINSKI a déduit de l'équation des gaz de CLAUSIUS (voir Chap. XIII, § 5, et aussi Tome I) l'expression

$$(24, b) \quad \frac{\mu_p^0}{T} = 2 + 6,5 \frac{T_k^2}{T^2} \frac{1}{\frac{v}{v_k} + 0,44},$$

où T_k et v_k désignent respectivement la température critique et le volume critique. Nous verrons qu'on peut poser, pour la plupart des substances au point d'ébullition ordinaire, $T : T_k = \frac{2}{3}$ et $v : v_k = 0,37$: ceci donne

$$\frac{\mu_p^0}{T} = 20,1,$$

c'est-à-dire un nombre voisin de celui de TROUTON.

LINEBARGER a trouvé que, lorsque la pression p varie, on a, pour différentes substances,

$$(24, c) \quad \frac{\mu_p^0}{T} + 2 \log p = k',$$

k' étant une constante voisine du nombre 40 ; mais KOURBATOW (1902) a montré que, pour des raisons théoriques, la formule de LINEBARGER n'est pas admissible, et que la grandeur k' varie de 10 à 15 %, sous des pressions différentes, pour le chloroforme, l'éther éthylique et CCl_4 .

NERNST (1906) a remplacé la formule de TROUTON par les deux suivantes :

$$\frac{m\varphi}{T} = 9,5 \log T - 0,007 T,$$

$$\frac{m\varphi}{T} = 8,5 \log T,$$

qui donnent l'une et l'autre de bons résultats. BINGHAM (1906) a trouvé que la formule plus simple

$$\frac{m\varphi}{T} = 17 + 0,011 T$$

se conforme mieux aux observations.

Nous mentionnerons encore une série d'autres formules, qui établissent une dépendance entre la chaleur de vaporisation λ et d'autres grandeurs physiques.

DE HEEN (1883) a établi la formule

$$C - c = 1,333 \, \alpha \varphi,$$

où C est la capacité calorifique du liquide, c celle du gaz et α le coefficient de dilatation du liquide. NADIEJDINE (1884) a donné la formule

$$\frac{cp}{\rho} = \text{const.};$$

c est la capacité calorifique du liquide et p la pression, sous laquelle a lieu la vaporisation. TUMILIZ (1892) a trouvé la relation

$$\rho = 184,36 \frac{h}{d} (1 + \alpha t),$$

où $k = c_p : c_v$ et où d est la densité du gaz ; α est le coefficient de dilatation du gaz.

MILLS (1902-1906) est parti de l'hypothèse que l'action mutuelle des molécules a lieu suivant la loi de NEWTON et est indépendante de la température ; il est arrivé à la formule

$$\rho_i = C (\sqrt[3]{D} - \sqrt[3]{d}),$$

dans laquelle C est une constante, D la densité du liquide et d la densité du gaz. Dans une longue série de travaux, il a vérifié cette formule pour différents liquides.

Nous avons indiqué, dans le § 9 du précédent Chapitre (page 638), la formule (32) de FORCRAND, où ρ_1 désigne la chaleur de vaporisation.

FINDLAY (1902) a établi une formule intéressante. Supposons ρ_1 et T_1 relatifs à une substance quelconque, ρ_2 et T_2 à une autre, T_1 et T_2 étant choisis de façon que la pression p de la vapeur soit la même pour les deux substances ; on a alors, avec une grande approximation

$$(24, d) \quad \rho_1 = \rho_2 T_1^x,$$

où x est une constante ; la proportion $\rho_1 : \rho_2 = T_1^x : T_2^x$, qui renferme deux constantes x et y , donne des valeurs encore plus exactes.

D'après OBACH, ρ est proportionnel à la constante diélectrique de la substance considérée (Tomes II et IV) ; mais, les recherches de VAN AUBEL ont montré que cela est loin d'être exact.

Nous verrons, dans le Chapitre suivant, que la tension d'une vapeur saturante dépend de la forme de la surface du liquide. HOUDEVIGUE a trouvé que la chaleur latente de vaporisation dépend également de la forme de cette surface ; il a donné, pour le cas d'une surface convexe (celle du mercure, par exemple, dans un tube capillaire), la formule suivante :

$$\rho' = \rho - \frac{2\alpha}{Er},$$

où ρ' désigne la chaleur latente de vaporisation sur la surface convexe, ρ sur la surface plane ayant même contour ; α est la constante de capillarité, δ la densité du liquide, E l'équivalent mécanique de la chaleur, r le rayon de la surface du liquide.

FONTAINE (1897) a montré que ρ prend une valeur plus grande ρ' , lorsque la surface du liquide est électrisée ; on a

$$(24, e) \quad \rho' = \rho + E \frac{2\pi k^2}{(\Delta - \delta)},$$

où k désigne la densité superficielle de la charge électrique, Δ et δ les densités respectives du liquide et de la vapeur, E l'équivalent mécanique de la chaleur.

Dans le Tome I, Chap. IV, § 5, nous avons indiqué une formule donnée par STEFAN (1886)

$$(24, f) \quad \rho = (K - p)v,$$

où K est la pression à la surface du liquide, pour une surface plane, p la pression de la vapeur saturante et v le volume spécifique du liquide.

De nouvelles relations très intéressantes ont été découvertes par TAMMANN (1909). Nous indiquerons seulement quelques-unes de ses formules. Soit a^2 la constante capillaire ou la cohésion spécifique du liquide en millimètres carrés et α la tension superficielle en dynes : centimètres. Cela posé, on a pour les liquides non associés

$$(24, g) \quad \frac{\rho}{a^2} = 179.$$

Pour les liquides associés, le membre de gauche est *plus petit* que 17,9. Par combinaison de (24, g) avec la formule de TROUTON, on obtient la formule (4, a) que nous avons indiquée page 664. La formule (24, g) est valable entre les limites de température de 34°, pour l'éther C^2H^5O , et de 235°, pour l'anéthol $C^6H^4.C^3H^3(OCH^3)$; mais si on prend d'autres limites de température, on a la formule

$$(24, h) \quad \frac{p}{a^2} = \frac{46,0}{\log T},$$

qui est valable de — 196° (azote) à 235° (anéthol). En se basant sur la formule

$$\alpha = \frac{9,81 a^2 d}{2},$$

où d est la densité du liquide, on obtient, au moyen de (24, g),

$$(25) \quad \frac{mp}{v\alpha} = 3,64,$$

m étant le poids moléculaire et v le volume moléculaire.

La construction des machines à fabriquer la glace, telles que celles de CARRÉ, HARRISON, etc. repose sur le refroidissement de liquides qui se vaporisent et sur celui des corps qui entourent ces liquides. Nous ne décrivons pas ces machines; nous remarquerons seulement que, dans quelques-unes d'entre elles, la glace est formée à l'aide de l'eau même qui se vaporise; dans d'autres, le refroidissement est produit par vaporisation d'éther, d'ammoniaque liquide, etc.

5. Application des principes de la Thermodynamique au phénomène de la vaporisation des liquides. — Dans le Chapitre précédent, nous avons établi trois formules (14), (15) et (16), page 622, qui se rapportent d'une manière générale au passage d'une substance d'un état (solide ou liquide) à un autre (liquide ou gazeux) ou inversement, et nous les avons appliquées aux phénomènes de fusion et de solidification. Ces formules, que nous reproduisons ci-après,

$$(25, a) \quad \frac{\partial p}{\partial t} + C - c = A (\tau - s) \frac{\partial p}{\partial t},$$

$$(25, b) \quad \frac{\partial p}{\partial t} + C - c = \frac{T}{\rho},$$

$$p = AT (\tau - s) \frac{\partial p}{\partial t},$$

doivent aussi être appliquées aux phénomènes de la vaporisation des liquides et de la liquéfaction des gaz. Indiquons d'abord quelle est dans ce dernier cas la signification et quel est le caractère des grandeurs qui entrent dans ces formules.

Nous avons l'unité de poids de la substance, qui se compose du poids

$1 - \rho$ du liquide et du poids μ de la vapeur *saturante* au-dessus de ce dernier; t ou $T = t + 273$ est la température, p la pression ou la tension de la vapeur, A l'équivalent thermique du travail. Prenons t et p pour les variables indépendantes, qui déterminent l'état du système de liquide et de vapeur. Nous avons $p = f(t)$, c'est-à-dire que la pression ne dépend que de la température; la dérivée de cette fonction de t entre dans la formule (25). La grandeur ρ est la chaleur latente de vaporisation, qui dépend de t , de sorte que nous écrirons $\rho = \varphi(t)$; ρ se compose de deux parties (page 669).

$$(26) \quad \rho = \varphi(t) = \rho_e + \rho_i.$$

Les grandeurs s et σ sont respectivement les volumes spécifiques du liquide et de la vapeur saturante; la grandeur s est toujours très petite relativement à σ , de sorte qu'on peut la négliger dans les formules (25, a, b, c); la grandeur σ est une fonction décroissante de la température t , car plus t est grand, plus la vapeur saturante est dense, et par suite plus le volume de l'unité de poids de vapeur est petit. Pour plus de clarté, donnons les valeurs que prend σ pour la vapeur d'eau, le volume occupé par 1^{re} de vapeur étant exprimé en mètres cubes.

t	σ	t	σ	t	σ
— 20°	994,8	60°	12,05	125°	0,7556
0°	110,7	75°	4,103	150°	0,3839
25°	43,97	100°	1,650	200°	0,1257

Le volume spécifique s de l'eau diffère très peu de 0,001, ce qui montre bien qu'on peut négliger cette grandeur comparativement à σ .

C et c sont les chaleurs spécifiques respectives du liquide et de la vapeur pour μ constant, et pourraient par suite être plus complètement désignées par C_μ et c_μ . Les deux formules (17, a) et (17, b), page 623, donnent les relations qui lient ces grandeurs et les chaleurs spécifiques C_p et c_p à pression constante. Les conditions sous lesquelles se trouvent absorbées les quantités de chaleur C et c sont les suivantes : la température t du système monte de 1°, mais la quantité de vapeur reste invariable; par suite, la vapeur, qui était saturante à t° , doit se changer en vapeur saturante à $(t + 1)^\circ$, et en même temps, son volume $\mu\sigma$ doit diminuer, sa pression p augmenter. Ainsi, l'absorption des chaleurs C et c doit être accompagnée d'un accroissement de la pression extérieure et d'une compression de la vapeur, c'est-à-dire d'une production de travail par des forces extérieures. Comme résultat de ce travail, apparaît une certaine quantité de chaleur q , par unité de poids de vapeur, laquelle chaleur se dégage dans la vapeur. A la chaleur q , il faut encore ajouter la chaleur c , pour que l'unité de poids entière de vapeur trouve place dans le volume réduit et soit à l'état de saturation. Pour transformer ainsi l'unité de poids de vapeur saturante à t° en vapeur saturante à $(t + 1)^\circ$, il faut une

duire une compression du volume initial σ dans le volume moindre σ' , la chaleur q se dégageant en même temps, et il faut ensuite ajouter encore la chaleur c , que l'on appelle la *chaleur spécifique de la vapeur saturante*, en sous-entendant les mots *et demeurant saturante*. Si l'on n'exerçait pas de compression, tout afflux de chaleur transformerait la vapeur saturante en vapeur non saturante; on aurait alors un cas d'échauffement tout autre, dans des conditions différentes, par exemple avec $v = \text{const.}$ ou $p = \text{const.}$, mais non avec $\mu = \text{const.}$, ce qui est ici la condition imposée.

En ce qui concerne la grandeur c , trois cas sont à distinguer. Il est évidemment indifférent que la compression de la vapeur, qui est accompagnée du dégagement de chaleur q , s'effectue en même temps que l'apport de chaleur c , ou avant ou encore après celui-ci. Supposons que l'on effectue d'abord la compression de la vapeur et que l'on ajoute ensuite la quantité de chaleur manquante c . Trois cas sont alors de nouveau possibles.

1. La compression de la vapeur saturante du volume σ dans le volume σ' produit la condensation d'une partie de la vapeur; la quantité de chaleur q est *insuffisante* pour échauffer la vapeur de 1° ; la température de celle-ci est, pour le volume σ' , égale à $t + \tau$, τ étant une véritable fraction. Il est nécessaire d'ajouter la chaleur c , pour que l'unité de poids de la substance se transforme en vapeur, saturant l'espace σ' à la température $(t + 1)^\circ$. Dans ce cas, c est une *grandeur positive*.

2. La compression de la vapeur peut élever la température de cette dernière exactement de 1° ; la compression seule *suffit* alors, pour que la vapeur qui sature l'espace σ à la température t° se transforme en vapeur, qui sature l'espace plus petit σ' à la température $(t + 1)^\circ$. Dans ce cas, aucun apport de chaleur n'est nécessaire, c'est-à-dire que $c = 0$.

3. La compression de la vapeur a dégagé une quantité de chaleur q si considérable, que la température de la vapeur dans le volume σ' est *supérieure* à $(t + 1)^\circ$. Dans ce cas, la vapeur ne sature pas le volume σ' , elle est *sur-chauffée*. Il faut par suite *enlever* une certaine quantité de chaleur, pour refroidir la vapeur jusqu'à $(t + 1)^\circ$, c'est-à-dire pour la rendre de nouveau saturante. La grandeur c est alors *négative*.

De tout ce qui précède, il résulte que la chaleur spécifique de la vapeur saturante est une grandeur présentant un grand intérêt; elle peut être négative, et nous verrons, dans le Chapitre suivant, qu'un tel cas se produit effectivement et que, par exemple, pour la *vapeur d'eau*, la grandeur c possède une valeur négative très grande. Nous verrons en outre que le signe de la chaleur spécifique c dépend de l'action de la pression sur la vapeur saturante. Nous formulerons encore une fois cette dépendance, en supposant que le signe de la grandeur c est donné.

Lorsque la chaleur spécifique c de la vapeur saturante est > 0 , cette vapeur se condense partiellement, quand on la comprime, mais demeure saturante en se dilatant.

Lorsque $c = 0$, la vapeur saturante demeure saturante, dans la compression et dans la dilatation.

Lorsque $c < 0$, la vapeur saturante ne reste pas saturante ou est surchauffée dans la compression; elle se condense partiellement en se dilatant.

Bien entendu, la compression et la dilatation doivent se produire sans gain ni perte de chaleur, c'est-à-dire adiabatiquement.

La grandeur c est une fonction de la température et, comme nous le verrons, une fonction croissante; nous la désignerons par

$$(27) \quad c = \omega(t).$$

Dans l'étude des vapeurs saturantes, nous avons en tout quatre fonctions de la température : $p = f(t)$, $\rho = \varphi(t)$, $\sigma = \psi(t)$ et $c = \omega(t)$, qui sont liées entre elles par les équations (25, a, b, c).

C désigne la chaleur spécifique du liquide pour $\mu = \text{const.}$, c'est-à-dire pour une pression p variable. Mais, comme dans la pratique les variations de la pression ne peuvent être très grandes et comme la chaleur spécifique des corps à l'état liquide varie très peu avec la pression, on peut admettre que C est la *chaleur spécifique du liquide sous pression constante*, c'est-à-dire la *chaleur spécifique tabulaire* ordinaire.

Après avoir étudié le caractère des grandeurs qui entrent dans les formules (25, a, b, c), dans le cas où elles se rapportent au liquide et à la vapeur saturante, nous allons tirer quelques conclusions de ces formules. Nous avons, pour le volume v du liquide et de la vapeur, voir (6), page 621

$$(28) \quad v = (1 - \mu)s + \mu\sigma = s + \mu(\sigma - s).$$

La quantité de chaleur dQ correspondant aux variations dt et $d\mu$ de t et μ est, voir page 621,

$$(29) \quad dQ = [C + \mu(c - C)]dt + \varphi d\mu.$$

Nous en avons déduit, page 622, la formule

$$(30) \quad dQ = Cdt + Td\left(\frac{\mu\sigma}{T}\right).$$

Nous avons appelé *chaleur totale de vaporisation* la grandeur, page 669.

$$(31) \quad \lambda = \int_0^1 Cdt + \rho;$$

on a donc

$$(32) \quad \frac{\partial \lambda}{\partial t} = C + \frac{\partial \rho}{\partial t}.$$

Si on porte cette valeur dans (25, b), il vient

$$(33) \quad c = \frac{\partial \lambda}{\partial t} - \frac{\rho}{T}.$$

Nous savons que ρ est une fonction décroissante de la température; supposons que ρ soit une fonction linéaire de la forme

$$(34) \quad \rho = a - bt;$$

(25, b) donne alors

$$(35) \quad c = C + \frac{\partial \rho}{\partial t} - \frac{\rho}{T} = C - b - \frac{a - bt}{273 + t},$$

ce qui montre clairement que c croît en même temps que la température; ρ diffère peu effectivement d'une fonction linéaire et, pour une expression de la forme $\rho = a - bt + gt^2$, l'influence du troisième terme sur le résultat est faible.

Dans l'expression (25, c), négligeons la grandeur s vis-à-vis de σ et considérons une molécule-gramme de substance, c'est-à-dire m grammes; on obtient, pour la *chaleur latente moléculaire*,

$$m\rho = ATm\sigma \frac{\partial p}{\partial t} = ATv \frac{\partial p}{\partial t},$$

où v est le volume d'une molécule-gramme de vapeur. En supposant, dans une première approximation, que la vapeur saturante suit la loi de BOYLE, on a $pv = RT$ (Tome I), et on obtient la formule *approchée* :

$$(36) \quad m\rho = RAT^2 \frac{\partial \log p}{\partial t}.$$

Considérons maintenant les *chaleurs latentes de vaporisation externe et interne* ρ_e et ρ_i . Nous avons

$$(36, a) \quad \rho_e = Ap(\sigma - s);$$

en négligeant de nouveau la grandeur s , en prenant une *molécule-gramme* de la substance et en supposant la loi de BOYLE applicable, nous obtenons

$$(36, b) \quad m\rho_e = RAT.$$

Cette égalité montre que la *chaleur latente moléculaire externe de vaporisation* est à peu près la même, à une température donnée, pour tous les liquides; elle est proportionnelle à la température absolue à laquelle a lieu la vaporisation.

Nous avons, pour la *chaleur latente interne de vaporisation*, $\rho_i = \rho - \rho_e$; en portant dans (25, c) et (36, a), on a

$$\rho_i = A(\sigma - s) \left(T \frac{\partial p}{\partial t} - p \right),$$

ou

$$(37) \quad \rho_i = A(\sigma - s) T^2 \frac{\partial \left(\frac{p}{T} \right)}{\partial t}.$$

On peut encore établir pour ρ_i une expression remarquable, dont HERTZ s'est servi, comme nous le verrons dans le Chapitre suivant, pour la détermination de la forme de la fonction $p = f(t)$. Elle se rapporte au cas d'une vapeur qui n'est pas très dense et dont les propriétés diffèrent peu de celles

des gaz parfaits. Supposons que la provision d'énergie de la vapeur ne dépende que de la température de cette dernière, mais non de son volume, c'est-à-dire de son état de saturation. Soit C la chaleur spécifique du liquide, c_v celle de la vapeur sous volume constant. Transformons un kilogramme de liquide à 0° en vapeur à la température t'' , en vaporisant le liquide une première fois à t' , une seconde fois à la température $t' < t''$ et en échauffant ensuite la vapeur sous volume constant (sans travail extérieur) de t' à t'' . Désignons respectivement, dans ces deux cas, les chaleurs latentes internes par ρ_i' et ρ_i'' . Les volumes de vapeur sont différents dans ces deux modes de vaporisation, mais la provision d'énergie est la même. On en déduit l'égalité des quantités de chaleur gagnées :

$$Ct'' + \rho_i'' = Ct' + \rho_i' + c_v(t'' - t'),$$

d'où

$$\rho_i'' = \rho_i' - (C - c_v)(t'' - t').$$

Posons $t' = 0$, $t'' = t$, $\rho_i'' = \rho_i$ et $\rho_i' = a$; on obtient

$$(38) \quad \rho_i = a - (C - c_v)t.$$

Cette formule montre que, pour un accroissement de température de 1° , la chaleur latente interne de vaporisation diminue d'une quantité égale à la différence entre la chaleur spécifique du liquide et celle de la vapeur à volume constant. Cette formule n'est pas applicable aux vapeurs denses, car leur énergie potentielle ne peut pas être négligée.

DIETERICI (1908) a publié une très intéressante étude sur la grandeur ρ_i . Antérieurement, VOIGT, en partant de considérations très générales, avait déjà établi la formule

$$(39) \quad \rho_i = cRT \log \frac{\sigma}{s},$$

où R est la constante des gaz et $c > 1$ un facteur; mais, les anciens résultats de mesure, dont on disposait, se trouvaient en contradiction avec cette formule (39). DIETERICI s'est servi d'abord des travaux sur l'isopentane C_5H_{12} , publiés dans l'intervalle par YOUNG (1899). Comme unité de pression, DIETERICI a pris 1^{mm} de Hg $= 1,3596 \frac{g}{cmq.}$ et, comme unité de chaleur, la petite calorie; dans ce cas, R est égal à 0,02742 pour un gramme d'isopentane. Il s'est révélé alors que la formule (39) est remarquablement satisfaite: entre $t = 10^\circ$ et $t = 187^\circ,8$, c oscille entre 1,695 et 1,708; la valeur moyenne est $c = 1,7$. RICHTER (1908), sur le conseil de DIETERICI, a calculé la grandeur c pour d'autres substances et a trouvé que, pour l'éther éthylique, la benzine, CO_2 , SO_2 et H_2O , par conséquent pour des substances très différentes au point de vue chimique, la formule (39) est également satisfaite. Pour l'éther éthylique, c oscille entre 1,710 et 1,745; la valeur moyenne est 1,73. Pour la benzine, on a $c = 1,71$. Pour CO_2 , c oscille, dans l'intervalle

des gaz parfaits. Supposons que la provision d'énergie de la vapeur ne dépende que de la température de cette dernière, mais non de son volume, c'est-à-dire de son état de saturation. Soit C la chaleur spécifique du liquide, c_v celle de la vapeur sous volume constant. Transformons un kilogramme de liquide à 0° en vapeur à la température t'' , en vaporisant le liquide une première fois à t'' , une seconde fois à la température $t' < t''$ et en échauffant ensuite la vapeur sous volume constant (sans travail extérieur) de t' à t'' . Désignons respectivement, dans ces deux cas, les chaleurs latentes internes par ρ_i' et ρ_i'' . Les volumes de vapeur sont différents dans ces deux modes de vaporisation, mais la provision d'énergie est la même. On en déduit l'égalité des quantités de chaleur gagnées :

$$Ct'' + \rho_i'' = Ct' + \rho_i' + c_v(t'' - t'),$$

d'où

$$\rho_i'' = \rho_i' - (C - c_v)(t'' - t').$$

Posons $t' = 0$, $t'' = t$, $\rho_i'' = \rho_i$ et $\rho_i' = \alpha$; on obtient

$$(38) \quad \rho_i = \alpha - (C - c_v)t.$$

Cette formule montre que, pour un accroissement de température de 1° , la chaleur latente interne de vaporisation diminue d'une quantité égale à la différence entre la chaleur spécifique du liquide et celle de la vapeur à volume constant. Cette formule n'est pas applicable aux vapeurs denses, car leur énergie potentielle ne peut pas être négligée.

DIETERICI (1908) a publié une très intéressante étude sur la grandeur ρ_i . Antérieurement, VOIGT, en partant de considérations très générales, avait déjà établi la formule

$$(39) \quad \rho_i = cRT \log \frac{\sigma}{s},$$

où R est la constante des gaz et $c > 1$ un facteur; mais, les anciens résultats de mesure, dont on disposait, se trouvaient en contradiction avec cette formule (39). DIETERICI s'est servi d'abord des travaux sur l'isopentane C^5H_{12} , publiés dans l'intervalle par YOUNG (1899). Comme unité de pression, DIETERICI a pris 1^{mm} de Hg $= 1,3596 \frac{g}{cmq.}$ et, comme unité de chaleur, la petite calorie; dans ce cas, R est égal à $0,02742$ pour un gramme d'isopentane. Il est révélé alors que la formule (39) est remarquablement satisfaite: entre $t = 10^\circ$ et $t = 187^\circ,8$, c oscille entre $1,695$ et $1,708$; la valeur moyenne est $= 1,7$. RICHTER (1908), sur le conseil de DIETERICI, a calculé la grandeur c pour d'autres substances et a trouvé que, pour l'éther éthylique, la benzine, SO_2 et H_2O , par conséquent pour des substances très différentes au point de vue chimique, la formule (39) est également satisfaite. Pour l'éther éthylique, c oscille entre $1,710$ et $1,745$; la valeur moyenne est $1,73$. Pour la benzine, on a $c = 1,71$. Pour CO_2 , c oscille, dans l'intervalle de 25° à

+ 30°, entre 1,698 et 1,731, avec une valeur moyenne de 1,717. Pour SO², les observations existantes ne sont pas aussi précises; par suite c oscille entre 1,642 et 1,789, de $t = 0^\circ$ à $t = 156^\circ$; la valeur moyenne est 1,73. Pour l'eau, c augmente de 1,62 à 1,67, lorsque t croît de 100° à 170°; entre 170° et 270°, la valeur moyenne est 1,707. Il n'est donc pas douteux que la formule (39), non seulement est satisfaite pour des substances très différentes, mais aussi que c possède pour ces substances presque la même valeur $c = 1.72$ environ. DIETERICI a obtenu théoriquement la valeur $c = 1,73$, en partant de certaines propriétés des substances à la température critique.

Comme nous l'avons vu à la page 687, TROUTON a donné une règle d'après laquelle $\frac{m_p}{T}$ possède la même valeur pour toutes les substances, sous une pression donnée p . DE HEEN et presque en même temps SIR W. RAMSAY et YOUNG ont déduit de leurs mesures une autre relation; ils ont trouvé que, sous une même pression p des vapeurs saturantes, on a approximativement pour toutes les substances

$$(39, a) \quad T \frac{\partial p}{\partial t} = \text{const.}$$

La formule (36) montre que la règle de TROUTON et l'équation (39, a) sont liées l'une à l'autre. Il suffit d'écrire (36) sous la forme

$$(39, b) \quad \frac{m_p}{T} = \frac{RA}{p} \cdot T \frac{\partial p}{\partial t},$$

pour obtenir aussitôt ce résultat. Les équations (39, a) et (25, c) donnent $\frac{p}{\sigma - s} = \text{const.}$; si on néglige s , on obtient

$$(39, c) \quad \frac{p}{\sigma} = \text{const.}$$

En posant $v = \sigma\mu$ et $pv = RT$, on retrouve évidemment la règle de TROUTON. La relation (39, c) montre que, pour former l'unité de volume de vapeur saturante sous une pression donnée, il faut la même quantité de chaleur latente pour toutes les substances. Nous reviendrons encore une fois, dans le Chapitre XIII, § 8, sur la règle de TROUTON.

WEINSTEIN (*Thermodynamik und Kinetik der Körper*, Braunschweig, 1901, T. I, page 456) a déduit de la règle de TROUTON une conséquence intéressante. On a évidemment

$$\frac{p}{T} = S_2 - S_1,$$

où S_2 et S_1 désignent respectivement les entropies de l'unité de poids de vapeur et de liquide, voir page 624. La règle de TROUTON donne

$$(40) \quad m(S_2 - S_1) = \text{const.};$$

autrement dit, la variation de l'entropie moléculaire, dans la vaporisation, est une même grandeur pour toutes les substances, sous une pression donnée p ; pour $p = 1^{\text{atm.}}$, cette constante est approximativement égale à 21.

L'énergie de l'unité de poids d'un système de liquide et de vapeur, qui renferme μ unités de vapeur saturante, s'obtient en imaginant qu'on chauffe d'abord l'unité de poids du liquide, sous pression croissante p de la température initiale t_0° jusqu'à t° et qu'on la vaporise ensuite partiellement, p et t restant constants. On a alors évidemment, voir (37),

$$(41) \quad U = U_0 + \int_{t_0}^t C dt + \mu \tau_t = U_0 + \int_{t_0}^t C dt + \mu A T^2 (\tau - s) \frac{\partial \left(\frac{p}{T} \right)}{\partial t},$$

où U_0 est l'énergie du liquide à la température t_0° .

Nous avons pour l'entropie S , d'après la formule (31),

$$(41, a) \quad dS = \frac{dQ}{T} = \frac{C}{T} dt + d \left(\frac{\mu \rho}{T} \right).$$

On en déduit

$$(41, b) \quad S = S_0 + \int_{t_0}^t \frac{C dt}{T} + \frac{\mu \rho}{T}.$$

S_0 étant l'entropie de l'unité de poids du liquide à la température t_0° . Si on considère C comme une grandeur constante, on obtient

$$(41, c) \quad S = S_0 + C \log \frac{T}{T_0} + \frac{\mu \rho}{T}.$$

MARCHIS (1905) a étudié graphiquement la dépendance entre l'entropie S et la pression, en prenant pour variables indépendantes S et T . Il a obtenu en particulier un résultat intéressant, lorsque c , considéré comme fonction de T , change de signe (voir Chapitre XII, § 10).

Nous allons maintenant considérer différents changements d'état du système de liquide et de vapeur que nous envisageons et déterminer la quantité de chaleur Q , ainsi que le travail r , correspondant à ces modifications,

I. CHANGEMENT ISOTHERMIQUE, $t = \text{const.}$ — La quantité de vapeur croît de μ_1 à μ_2 ; la pression p est constante. On a donc

$$(42) \quad \begin{cases} Q = p(\mu_2 - \mu_1) \\ r = p(\mu_2 - \mu_1)(\sigma - s). \end{cases}$$

II. QUANTITÉ DE VAPEUR CONSTANTE, $\mu = \text{const.}$ — Le liquide et la vapeur sont chauffés de t_1 à t_2 . Il résulte clairement de ce qui précède (page 692) que l'échauffement doit être accompagné d'un certain travail r effectué par des forces extérieures. Pour $\mu = \text{const.}$, nous avons, d'après la formule (30),

$$dQ = C dt + \mu \frac{\partial \rho}{\partial t} dt - \frac{\mu \rho}{T} dt,$$

d'où

$$(43, a) \quad Q = C(t_2 - t_1) + \mu(p_2 - p_1) - \mu \int_{t_1}^{t_2} \frac{\rho}{T} dt,$$

où ρ_1 et ρ_2 sont les valeurs respectives de la grandeur ρ aux températures t_1 et t_2 . Le travail r des forces extérieures est

$$r = \int_{t_1}^{t_2} p dv.$$

En intégrant par parties, on obtient

$$r = \left[pv \right]_{t_1}^{t_2} - \int_{t_1}^{t_2} v dp.$$

Soient p_1, v_1 et p_2, v_2 les pressions et les volumes respectifs aux températures t_1 et t_2 ; le premier terme est égal à $p_2 v_2 - p_1 v_1$. Introduisons dans le second terme l'expression $v = s + \mu(\sigma - s)$, voir (28), page 694; on a

$$r = p_2 v_2 - p_1 v_1 - s \int_{t_1}^{t_2} \frac{\partial p}{\partial t} dt - \mu \int_{t_1}^{t_2} (\sigma - s) \frac{\partial p}{\partial t} dt.$$

Mais la formule (25, c) donne $(\sigma - s) \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\rho}{AT} = \frac{E\rho}{T}$, où E désigne l'équivalent mécanique de la chaleur; la première intégrale est égale à $p_2 - p_1$ de sorte que finalement

$$(43, b) \quad r = p_2 v_2 - p_1 v_1 - s(p_2 - p_1) - E\mu \int_{t_1}^{t_2} \frac{\rho}{T} dt.$$

Il entre donc, dans (43, a) et (43, b) une même intégrale. Dans le cas particulier où ρ est de la forme

$$(43, c) \quad \rho = \rho_0 - at,$$

cette intégrale est

$$(43, d) \quad \int_{t_1}^{t_2} \frac{\rho_0 - at}{273 + t} dt = -a(t_2 - t_1) + (\rho_0 + 273a) \log \frac{T_2}{T_1}.$$

III. CHANGEMENT D'ÉTAT ADIABATIQUE DU SYSTÈME DE LIQUIDE ET DE VAPEUR $dQ = 0$. — Il s'agit de trouver la relation qui lie μ et t dans les modifications adiabatiques, ainsi que le travail r fourni par la vapeur saturante. La formule (30) donne

$$(44, a) \quad C \frac{dT}{T} + d\left(\frac{\mu\rho}{T}\right) = 0,$$

d'où, en considérant la chaleur spécifique C du liquide comme constante,

$$(44, b) \quad C \log T + \frac{\mu \rho}{T} = \text{const.}$$

Cette équation exprime la relation entre la quantité μ de vapeur et la température T dans les changements d'état adiabatiques du système. Pour calculer le travail, introduisons l'expression de v dans l'identité

$$p dv = d(pv) - v dp;$$

la formule (28) donne, en considérant s comme constant,

$$p dv = d[p\mu(\sigma - s)] - \mu(\sigma - s) \frac{dp}{dt} dt.$$

Comme plus haut, (25, c) donne

$$p dv = d[p\mu(\sigma - s)] - \frac{\mu \rho E}{T} dT.$$

En appliquant au dernier terme du second membre l'identité

$$x dy = d(xy) - y dx,$$

on obtient

$$\frac{\mu \rho E}{T} dT = E d(\mu \rho) - T E d\left(\frac{\mu \rho}{T}\right) = d(E \mu \rho) - E c dt.$$

On a donc :

$$p dv = d[p\mu(\sigma - s) - E \mu \rho] - E c dt;$$

par suite, le travail cherché est

$$(44, c) \quad r = \mu_2 [p_2(\sigma_2 - s_2) - E \rho_2] - \mu_1 [p_1(\sigma_1 - s_1) - E \rho_1] - E c (T_2 - T_1).$$

On obtient la relation entre le volume v du mélange et la température T , dans les modifications adiabatiques, en portant la valeur (25, c) de $\frac{\rho}{T}$ dans (44, b) et en remplaçant ensuite $\mu(\sigma - s)$ par $v - s$, voir (28). On a

$$(45) \quad C \log T + A(v - s) \frac{\partial p}{\partial t} = \text{const.},$$

où $\frac{\partial p}{\partial t}$ est une fonction de t ou T .

Les formules que nous avons établies, ainsi que beaucoup d'autres que l'on obtient aussi facilement, conduisent à différentes équations particulières, quand on donne à l'une des quatre fonctions p , ρ , σ et c une forme déterminée, par exemple lorsqu'on pose $\rho = \rho_0 - at$, ou qu'on prend pour p l'une des formules empiriques que nous rencontrerons dans le Chapitre suivant.

MATHIAS (1908) a fait une étude théorique détaillée de la dilatation adiabatique d'un système de liquide et vapeur. Les formules (25, a, b, c), qui donnent deux relations entre les quatre fonctions p , ρ , σ et c , doivent être placées à la base de toutes les recherches théoriques. La première renferme toutes les fonctions, la seconde les deux fonctions ρ et c , la troisième les trois fonctions p , ρ et σ . Il est évident que (25, b) et (25, c) peuvent servir à la détermination de σ et c , quand p et ρ sont connus; on a

$$(46) \quad c = C + \frac{\partial p}{\partial t} - \frac{\rho}{T},$$

$$(47) \quad \sigma = s + \frac{\rho}{AT \frac{\partial p}{\partial t}}.$$

Nous mentionnerons encore que la formule (25, c) est appelée formule de CLAPEYRON ou de CLAUSIUS, ou parfois de CLAPEYRON-CLAUSIUS.

Nous avons jusqu'ici considéré la chaleur de vaporisation ρ d'un liquide. MATHIAS (1905) a introduit une autre grandeur ρ_0 , qu'il a nommée chaleur de vaporisation *apparente* et dont il a montré la signification. A la page 685, nous avons fait connaître la méthode que MATHIAS a employée, dans la détermination de ρ pour les gaz liquéfiés. Soit Q la quantité de chaleur, qui est libre dans le système d'eau et d'acide sulfurique que contient le calorimètre et π la perte de poids du vase, complètement rempli par le liquide au début; π est par conséquent le poids du gaz qui s'est échappé du vase. Mais en outre, il s'est encore formé de la vapeur, qui a pris la place du liquide vaporisé dans le vase. Le poids total P du liquide vaporisé est donc

$$P = \pi \frac{\delta}{\delta - \delta'},$$

où $\delta = 1 : s$ et $\delta' = 1 : \sigma$ sont les densités respectives du liquide et de la vapeur. Cela posé, on a $\rho = Q : P$, c'est-à-dire

$$(47, a) \quad \rho = \frac{Q}{\pi} \cdot \frac{\delta - \delta'}{\delta}.$$

La grandeur

$$(47, b) \quad \rho_0 = \frac{Q}{\pi},$$

qui est donnée directement par les mesures, est ce que MATHIAS appelle la chaleur de vaporisation *apparente*; on a donc

$$(47, c) \quad \rho_0 = \rho \frac{\delta}{\delta - \delta'} = \rho \frac{\sigma}{\sigma - s}.$$

D'après (25, c), on a immédiatement

$$(47, d) \quad \rho_0 = AT\sigma \frac{\partial p}{\partial t},$$

pour l'expression de la *chaleur de vaporisation apparente*. Aux températures qui sont très éloignées de la température critique, s est très petit comparativement à σ et par suite ρ_0 est presque identique à ρ . A la température critique, ρ_0 reste fini et on a

$$(\rho_0)_c = AT_c \sigma_c \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} \right)_c.$$

Pour CO_2 ($T_c = 273 + 31,35$), MATHIAS a trouvé par le calcul

$$(\rho_0)_c = 25,26 \text{ calor.}$$

Au moyen de ses expériences directes, MATHIAS a obtenu pour ρ_0 les valeurs suivantes :

$t =$	6°,65	26°,23	30°,59	30°,82	30°,968	31°,16
$\rho_0 =$	59,2	38,9	30,9	18,6	19,8	15,2.

Les derniers nombres sont particulièrement petits, puisque le nombre calculé pour la température critique de 51°,35 est 25,26 ; MATHIAS a donné une explication satisfaisante de cette circonstance.

6. Liquéfaction des gaz. — Nous avons indiqué à la page 658 qu'on peut considérer tous les gaz à la température ordinaire, comme les vapeurs de liquides bouillant à de basses températures, sous la pression atmosphérique. Il doit être par suite possible d'amener tous les gaz à l'état liquide, et en effet on est arrivé actuellement (commencement de 1910) à liquéfier tous les gaz connus, même à les faire passer aussi (*l'hélium* seul excepté) à l'état solide. Une condition nécessaire, pour la liquéfaction des gaz, est, comme nous l'avons mentionné plusieurs fois, l'abaissement de leur température au-dessous de la *température critique* ; bien que tous les détails relatifs à la température critique ne doivent être exposés que plus loin, nous indiquerons cependant dès à présent cette température pour les différents gaz dont nous parlerons.

On trouvera un exposé historique de la question de la liquéfaction des gaz, dans les écrits de WIRKNER (1897), HARDEN (1900), SHEARER (1902), TRAVERS (1905), OLSZEWSKI (1908) et d'autres encore ; des indications plus complètes se trouvent dans la bibliographie à la fin du Chapitre.

VAN MARUM (1799) a le premier liquéfié un gaz, en comprimant AzH_3 jusqu'à 6 atmosphères ; ensuite, MUNGE et CLOUET ont liquéfié SO_2 dans un tube refroidi par un mélange de neige et de sel de cuisine ; après eux, FOURCROY et VAUQUELIN, et, plus tard encore, GUYTON DE MORVEAU ont liquéfié AzH_3 à la pression atmosphérique, en employant un mélange de neige et de chlorure de calcium. Mais, dans toutes ces expériences, on n'avait pas encore la certitude complète que les gaz employés étaient secs et qu'on ne se trouvait pas en présence d'une formation de vapeur d'eau. NORTHMORE (1805) a liquéfié HCl , SO_2 et aussi semble-t-il le chlore (avant FARADAY, par conséquent).

En 1823, a paru le premier des mémoires classiques de FARADAY sur la liquéfaction des gaz ; le second m'a été publié par lui qu'en 1845. FARADAY a

employé deux méthodes pour liquéfier un gaz. Dans la première, la liquéfaction du gaz se produit dans un tube fermé, sous l'influence de sa propre pression. La disposition des différentes parties de l'appareil est indiquée dans la figure 191 ; AB est un tube en verre épais, dans lequel est placée la substance A, qui donne, quand on la chauffe le gaz étudié ; l'extrémité B est plongée dans un mélange réfrigérant. FARADAY mettait en A de l'hydrate de chlore sec ($\text{Cl} + 10\text{H}^2\text{O}$) et obtenait ainsi en B du chlore liquide. Il a liquéfié en outre, par la même méthode, SO^2 (en mettant dans le tube $\text{H}^2\text{SO}^4 + \text{Hg}$), H^2S (au moyen de $\text{FeS} + \text{HCl}$), CO^2 (au moyen de $(\text{AzH}^4)^2\text{CO}^2 + \text{H}^2\text{SO}^4$), Az^2O (en chauffant AzH^4AzO^3), C^2Az^2 (au moyen de HgC^2Az^2) et AzH^3 (en chauffant AgCl qui a absorbé AzH^3). En même temps, DAVY liquéfiait HCl (au moyen de $\text{AzH}^4\text{Cl} + \text{H}^2\text{SO}^4$). Peu après la publication du premier travail de FARADAY, BUSSY a liquéfié SO^2 , Cl , AzH^3 et C^2Az^2 en grandes quantités.

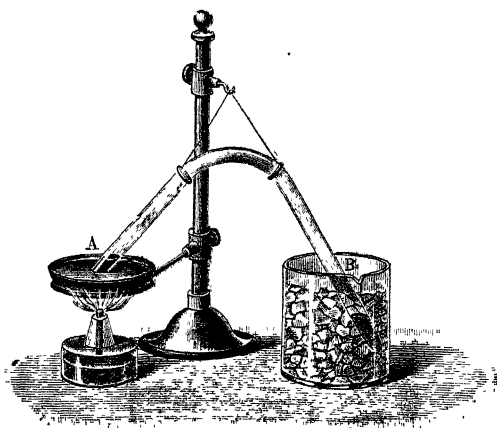


Fig. 191

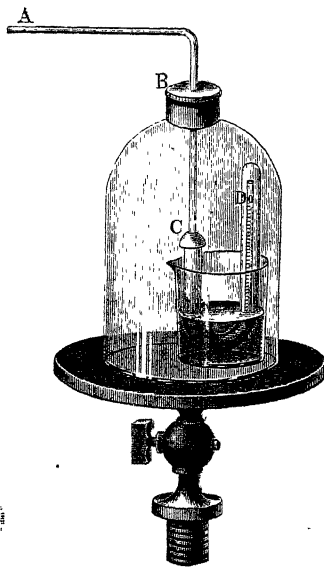


Fig. 192

Il a trouvé que le point d'ébullition de SO^2 liquide, sous la pression normale, est de -10° ; par une vaporisation rapide de SO^2 liquide, il a obtenu la température de -68° et a solidifié C^2Az^2 .

Les tentatives de PERRINS (1823), COLLADON (1828), MAUGHAM (1838) et AIMÉ (1843), en vue de liquéfier l'air, H^2 , O^2 , Az^2 , C^2H^4 , CO et AzO , sont demeurées infructueuses.

En 1845, a paru une nouvelle série d'observations de FARADAY. La méthode qu'il a employée consiste à comprimer le gaz jusqu'à 40 atmosphères, au moyen de deux pompes de compression ; le vase en verre est placé horizontalement dans un mélange réfrigérant, ou bien on se sert d'un réservoir coudé CD (fig. 192), dans lequel se trouve un petit manomètre à air D. La partie inférieure du réservoir, qui est disposé verticalement, est entourée d'un mélange réfrigérant, formé de CO^2 solide et d'éther. Pour abaisser encore plus

la température de ce mélange, FARADAY a rendu plus active la vaporisation, en plaçant tout l'appareil sous la cloche d'une machine pneumatique, comme le montre la figure 192 ; la température est ainsi descendue jusqu'à -110° . Il a réussi de cette manière à amener à l'état liquide et même en partie à l'état solide C^2H^4 , PH^3 , SiF^2 , BF^3 , HI , Az^2O , HBr , SH^2 .

Jusqu'en 1877, on n'avait pu réussir à liquéfier O^2 , Az^2 , H^2 , CH^4 (méthane), AzO (bioxyde d'azote) et CO (oxyde de carbone) ; ces six gaz étaient appelés des gaz *permanents*. NATTERER (1844), qui avait fait de nombreuses recherches sur la liquéfaction des gaz et était parvenu jusqu'à des pressions de 1000 atmosphères, n'avait pu cependant liquéfier ces gaz, parce qu'il ne les refroidissait pas au-dessous de leur température critique ; il a obtenu seulement CO^2 et Az^2O liquides en grandes quantités. Actuellement, certains gaz sont liquéfiés par des procédés industriels et livrés au commerce dans des récipients métalliques à paroi épaisse. THILORIER a construit le premier un appareil pour la production de CO^2 liquide ; NATTERER a ensuite établi une pompe plus commode et offrant toute sécurité, dont quelques variantes (LENOIR et FORSTER, SCHULTZ, etc.) sont encore en usage. Le réservoir de l'appareil de NATTERER est représenté sur la figure 193. Le gaz est introduit, au

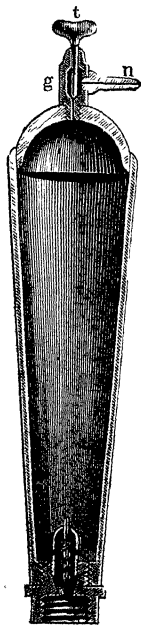


Fig. 193

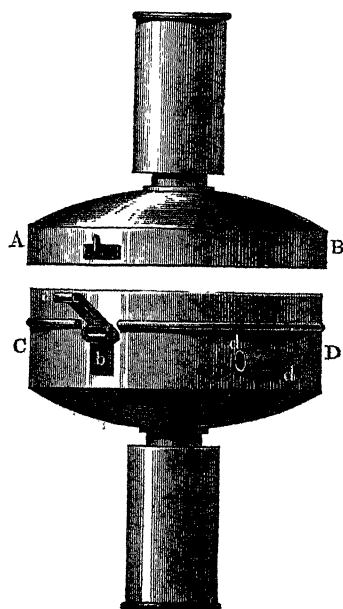


Fig. 194

moyen d'une pompe de compression, par l'ouverture inférieure, que ferme un clapet tronconique. Le tube n et la tige filetée t servent à l'extraction du mélange de CO^2 liquide et gazeux. En faisant tourner la tête t de la tige, on ouvre ou on ferme l'extrémité supérieure du canal, qui met en communication la cavité intérieure du vase avec une petite chambre où débouche le tube n . Pour obtenir CO^2 solide, qui ressemble à de la neige, on se sert du vase métallique représenté par la figure 194. Ce vase se compose de deux parties AB

et CD que l'on peut réunir facilement à l'aide de deux verrous, dont l'un *ab* est visible sur la figure. Les tubes *c* et *c'* servent à tenir le vase dans les mains; le fond de ces tubes est percé d'un grand nombre de petits trous, pour la sortie de CO² gazeux. Dans le tube latéral *dd*, s'emmanche l'extrémité du tube *n* (fig. 193). Lorsqu'on ouvre le réservoir, CO² liquide et gazeux se précipite à l'intérieur du vase ABCD; en raison de la vaporisation rapide de CO² liquide, une partie de celui-ci se congèle en une masse neigeuse, que l'on recueille ensuite en enlevant le couvercle AB. Cette neige se conserve assez longtemps à l'air, où elle se vaporise lentement. On peut la poser sur la main, sans ressentir un froid particulier, bien que sa température soit de — 60° environ; elle prend évidemment sur la main chaude un état analogue à l'état sphéroïdal (page 667). Un mélange de CO² solide et d'éther possède une température de — 78°, qui, sous la cloche d'une machine pneumatique, descend jusqu'à — 110°, pour une pression de 30^{mm}.

La grandeur du *coefficient de dilatation calorifique* de CO² liquide est intéressante; ce coefficient est à peu près quatre fois plus grand que celui de l'air; par suite, la densité δ de CO² liquide varie très rapidement avec la température *t*, comme le montrent les nombres suivants (densité δ de l'eau = 1) :

$$\begin{array}{rcccl} t & = & -20^{\circ} & 0^{\circ} & +30^{\circ} \\ \delta & = & 0,90 & 0,83 & 0,60. \end{array}$$

Les propriétés de CO² solide ont été étudiées récemment par VILLARD et JARRY (1895); ils ont trouvé que sa température, sous la pression atmosphérique, est de — 79°. Ils ont indiqué en outre une méthode pour obtenir CO² cristallisé; sous une pression de 5^{mm}, CO² solide se refroidit jusqu'à — 125° et se vaporise alors si lentement que 120^{gr} se réduisent seulement à 60^{gr}, dans le cours de trois heures.

Une nouvelle ère, pour le problème de la liquéfaction des gaz, a commencé en Décembre 1877.

CAILLETET et PICTET ont réussi, pour la première fois, à liquéfier quelques-uns des gaz appelés auparavant permanents; leurs résultats ont été présentés le même jour, le 24 Décembre 1877, à l'Académie des Sciences de Paris. La figure 195 représente la pompe de CAILLETET, qui est particulièrement propre à servir pour la démonstration de la liquéfaction des gaz. C'est une presse hydraulique, qui permet d'atteindre des pressions allant jusqu'à 1000 atmosphères. La pompe P est mise en mouvement par le levier L; elle refoule l'eau dans le tube TU. En faisant tourner la roue V, le piston, qui se trouve dans le cylindre P, se déplace et la pression peut ainsi varier *lentement*. En faisant tourner la roue V', on peut diminuer *brusquement* la pression jusqu'à la pression atmosphérique. Le tube en verre PT renferme à la partie supérieure le gaz étudié; sous celui-ci, se trouve du mercure, qui remplit aussi en partie la cavité intérieure du cylindre en acier B; ce dernier renferme, au-dessus du mercure, de l'eau, qui est en communication par le tube TU avec la pompe. Le tube T est entouré d'eau ou d'un mélange réfrigérant et le tout se trouve dans une cloche en verre. Lorsqu'on met la pompe en mouve-

ment, l'eau est refoulée dans le cylindre B, le mercure monte dans le tube T

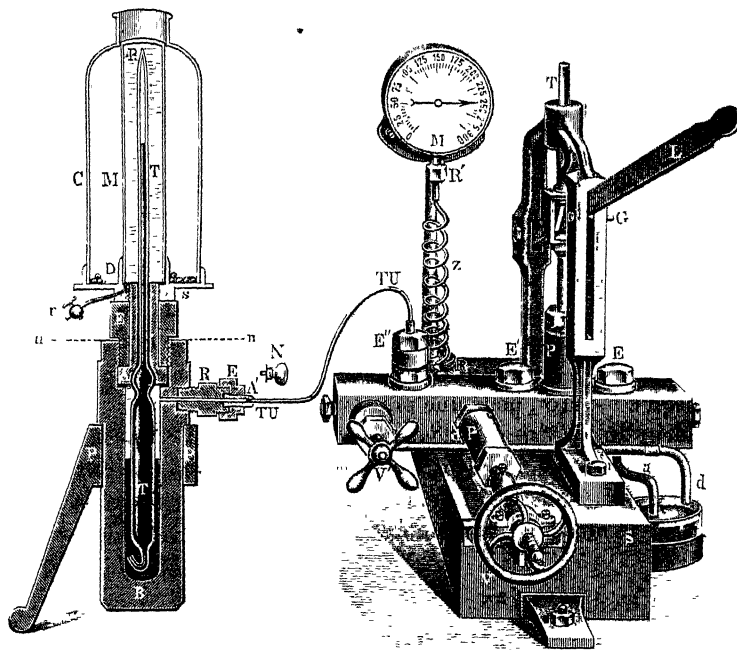


Fig. 195

et comprime le gaz. On liquéfie ainsi facilement CO_2 à la température ordinaire. Par une diminution brusque de la pression, une partie de CO_2 liquide se solidifie.

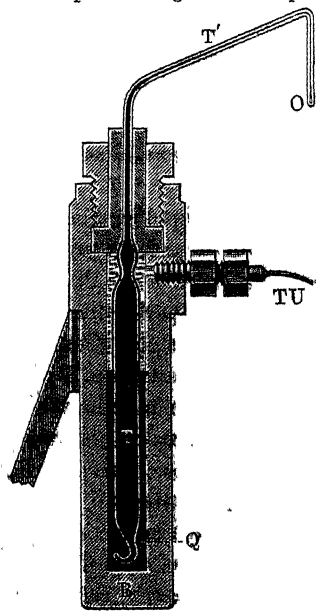


Fig. 196

la partie du tube. CAILLETET a observé en outre la formation de nuages semblables dans ses expériences sur l'air, Az^3 et H^2 . Il a réussi certainement

Dans d'autres appareils, CAILLETET a allongé le tube T, en le conduisant d'abord horizontalement (*fig. 196*) et ensuite verticalement vers le bas ; cette partie verticale est plongée dans un mélange réfrigérant. CAILLETET a remplacé en outre la pompe par un cylindre rempli d'eau, dans lequel pénètre lentement un piston, par rotation d'une roue munie de manettes. La pression est mesurée par des manomètres particuliers.

En décembre 1877, CAILLETET a fait des expériences avec CO et O^2 à -30° et sous une pression de 300 atmosphères ; mais ces gaz ne se sont pas liquéfiés. Cependant, par une diminution brusque de la pression, il s'est formé dans le tube T un nuage, et même des gouttelettes de liquide ont été remarquées sur

à démontrer le passage de ces gaz à l'état liquide ; mais on ne pouvait observer des traces de liquide que pendant un intervalle de temps très court. En 1882, CAILLETET a entouré le tube rempli du gaz étudié avec de l'éthylène (C^2H^4) liquide, qui donne une température de -102° environ. Le passage de O^2 à l'état liquide est déjà ainsi devenu parfaitement perceptible.

L'appareil de CAILLETET a été employé par OGIER, LOSVAY, ANSDELL, HAUTEFEUILLE et CHAPPUIS, et d'autres encore. OGIER a liquéfié le siliciure d'hydrogène à -1° et 100^{atm} , à -5° et 70^{atm} , et à -11° et 50^{atm} . ANSDELL a étudié la liquéfaction de HCl et de l'acétylène (C^2H^2). HAUTEFEUILLE et CHAPPUIS ont liquéfié un mélange d'oxygène et d'ozone à -100° et 125^{atm} , en se servant pour le refroidissement, de C^2H^2 liquide ; l'ozone se liquéfiait en une goutte de couleur bleue. LOSVAY a liquéfié COS .

PICTET s'est servi, dans ses premiers travaux (1877), d'un appareil compli-

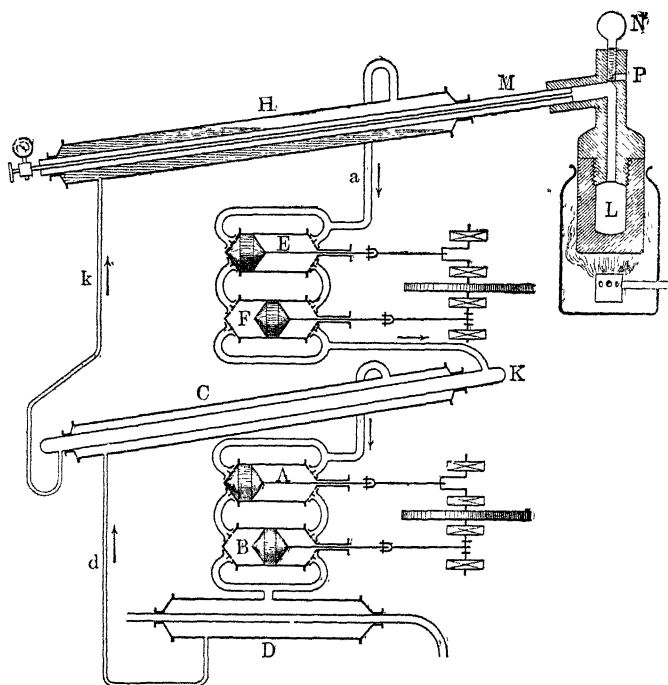


Fig 197

qué, dont les parties sont représentées schématiquement sur la figure 197. Au fond, la méthode de PICTET ne diffère pas de la première méthode de FARADAY. Le gaz étudié est produit dans le vase à paroi épaisse L, où l'on chauffe du chlorate de potasse, dans les expériences sur l'oxygène, et du formiate de potasse avec de la potasse caustique, dans les expériences sur l'hydrogène. Le gaz étudié se comprime lui-même dans le tube M, de nouvelles quantités de gaz s'écoulant toujours de L. La compression est accompagnée d'un fort refroidissement, produit et entretenu par deux cycles ininterrompus. Le tube M est entouré d'un autre tube, renfermant CO^2 liquide ;

celui-ci se vaporise rapidement et d'une manière continue, la pompe E enlevant le gaz de M et le refoulant dans F ; la pompe F, qui agit en même temps que E, refoule à son tour CO_2 dans le tube K, où il redevient liquide et d'où il retourne par *k* dans H. Pour que CO_2 se liquéfie dans le tube K, ce dernier est refroidi au moyen de SO_2 liquide, qui se trouve dans un tube C entourant K. On répète sur SO_2 l'opération réalisée dans le système KII sur CO_2 . La pompe A aspire SO_2 dans C (SO_2 liquide dans C se vaporise par suite rapidement et se refroidit) et le refoule vers B ; cette pompe B le refoule à son tour dans le vase D, où il se liquéfie sous l'influence de la pression et du refroidissement dû à un filet d'eau froide ; il revient finalement par le tube *d* dans C. La température de SO_2 liquide descend dans C jusqu'à -70° ; la température dans H tombe à -130° . En remplaçant l'acide carbonique par du protoxyde d'azote (Az_2O), la température dans H descend jusqu'à -140° .

En ouvrant le robinet placé à l'extrémité gauche du tube M, on extrait le gaz liquéfié et refroidi. PICTET a observé ainsi un filet d'oxygène liquide. Il assure avoir vu également un filet bleu d'hydrogène liquide, qui a disparu rapidement, mais a fait entendre en tombant sur le sol un crépitement rappelant le bruit que produit de la grenaille projetée à terre et que l'auteur attribue à l'hydrogène solidifié ; mais on peut dire aujourd'hui avec certitude que, dans les conditions où PICTET effectuait ses expériences, cette dernière observation n'était pas possible.

Dans la suite, PICTET a organisé à Berlin le *laboratoire des basses températures*, où la liquéfaction des gaz était réalisée sur une grande échelle. Mais, le plus grand laboratoire *cryogène* est celui qui a été établi par KAMERLINGH ONNES à Leyde ; un autre se trouve à Cracovie ; il a été fondé par WROBLEWSKI (mort en 1886) et OLSZEWSKI, sous la direction duquel il est actuellement. De 1883 à 1906 ont été publiés 58 travaux sur la liquéfaction des gaz, qui sont dus à ces deux savants, ainsi qu'à KRZYŻANOWSKI, WITKOWSKI, NATANSON et ESTREICHER. On trouvera une liste de ces travaux dans l'exposé historique d'OLSZEWSKI (1908) mentionné plus haut. PICTET s'est servi à Berlin, comme l'indique ALTSCHUL, de la méthode même exposée précédemment ; mais il a employé d'autres gaz pour le refroidissement des récipients. Le premier cycle n'était pas réalisé avec SO_2 liquide, mais avec le *liquide de PICTET*, qui, d'après les indications de PICTET lui-même, est formé par un mélange de 64 parties en poids de SO_2 et 44 parties de CO_2 . Ce mélange a été étudié par BLÜMKE, il se liquéfie beaucoup plus facilement que CO_2 : à 0° , il se liquéfie sous une pression de $1^{\text{atm}},76$ (SO_2 sous $1^{\text{atm}},51$, CO_2 sous $38^{\text{atm}},5$). La vapeur du liquide de PICTET est refroidie avec de l'eau froide, se liquéfie à 2^{atm} , et est refoulée dans un tube, d'où la vapeur du liquide est constamment pompée. Ce liquide se refroidit ainsi jusqu'à -80° . Le second cycle est obtenu avec du protoxyde d'azote, qui se liquéfie à -80° et sous une pression de 10 à 12 atmosphères, et donne par sa propre vaporisation la température de -135° . Le troisième cycle est réalisé avec de l'air liquide, dont la température critique est cependant de -140° , de sorte que la liquéfaction de l'air par cette méthode paraît douteuse.

KAMERLINGH ONNES s'est servi, dans ses premiers travaux, des trois cycles

suivants : dans le premier, on emploie du chlorure de méthyle, qui est soumis à une vaporisation active et se refroidit ainsi jusqu'à -70° ; dans le second, de l'éthylène est liquéfié et refroidi, par une vaporisation rapide, jusqu'à -140° ; cette température suffit pour liquéfier l'oxygène sous la pression correspondante. Plus tard, KAMERLINGH ONNES a construit, dans son laboratoire cryogène, une combinaison de cinq cycles, sur lesquels il a donné en 1908 les indications suivantes : le chlorure de méthyle vaporisé donne des températures s'abaissant de -23° jusqu'à -90° ; l'éthylène atteint des températures allant de -103° jusqu'à -165° . Le troisième cycle est réalisé avec l'oxygène qui, à la température où l'éthylène se vaporise, est liquide et même se refroidit, dans la vaporisation, de -183° à -217° . Le quatrième cycle comporte de l'air liquide, dont il se produit plus de 50 litres par jour. Le cinquième cycle est effectué avec de l'hydrogène et fournit sans peine plusieurs litres de liquide, dont la température change de $0^{\circ},01$ à peine dans le cours de plusieurs heures.

Après CAILLETET et PICTET, WROBLEWSKI et OLSZEWSKI se sont occupés de la liquéfaction des gaz.

En 1883, a paru le premier travail de WROBLEWSKI et OLSZEWSKI, qui ont continué ensuite leurs recherches indépendamment l'un de l'autre. Le grand mérite de ces deux savants est qu'ils ont obtenu les premiers une série de gaz dans un état liquide *statique*, et non simplement sous forme de nuage disparaissant rapidement. En avril 1883, ils ont produit pour la première fois de l'oxygène liquide et bientôt après de l'azote et de l'oxyde de carbone liquides ; ensuite, OLSZEWSKI seul (WROBLEWSKI est mort en 1886) a liquéfié d'une manière durable le protoxyde d'azote, le méthane et l'ozone et a amené pour la première fois à l'état *solide* l'azote, l'oxyde de carbone, le protoxyde d'azote et le méthane. OLSZEWSKI a *solidifié* en outre les substances suivantes ; chlore, acides chlorhydrique, fluorhydrique, hydrogènes phosphoré, arsénié, antimonié, éthylène, tétrafluorure de silicium, alcools méthylique, éthylique et amylique, éther éthylique, acide sulfurique et trichlorure de phosphore. L'appareil, dont WROBLEWSKI et OLSZEWSKI se sont servis dans leurs premiers travaux, est une variante de celui de CAILLETET ; comme réfrigérant, ils ont employé l'éthylène liquide, qui se vaporise sous faible pression. Cet appareil est représenté par la figure 198 : *bcd* constitue la partie supérieure de la pompe de CAILLETET ; le tube en verre *p* est coudé deux fois à angle droit et son extrémité débouche à l'intérieur de la cloche en verre *s*, qui se trouve elle-même dans le cylindre en verre *g* : ce dernier renferme du chlorure de calcium, qui sert à dessécher l'air qu'il contient. En *s* se trouve le réservoir *t* d'un thermomètre à hydrogène ; le tube *uv* réunit *s* avec la pompe aspirante. Le bouchon *d* est traversé par un tube fin en cuivre *w'c'*, qui sert à verser de l'éthylène liquide dans le cylindre *x*, entouré d'un mélange de neige ou de glace et de sel de cuisine. Lorsqu'on ouvre le robinet *a'* (fig. 198), l'éthylène liquide s'écoule d'abord par le serpentín *b'*, entouré d'un mélange de CO_2 solide et d'éther, et parvient ensuite dans le vase *s*, où il se vaporise. Quand la pression en *s* est de 25 millimètres, la température

tombe jusqu'à -136° ; avec une pression de 10 millimètres, on obtient une température de -152° .

L'oxygène se liquéfie facilement à une température de -130° environ et sous une pression de 20 atmosphères; il forme un liquide très mobile, légèrement bleuâtre; sa température critique est de -118° , sa densité à -130° et sous 27 atmosphères de 0,3 environ. L'azote, l'air et CO ne se sont pas liquéfiés dans l'appareil que nous venons de décrire.

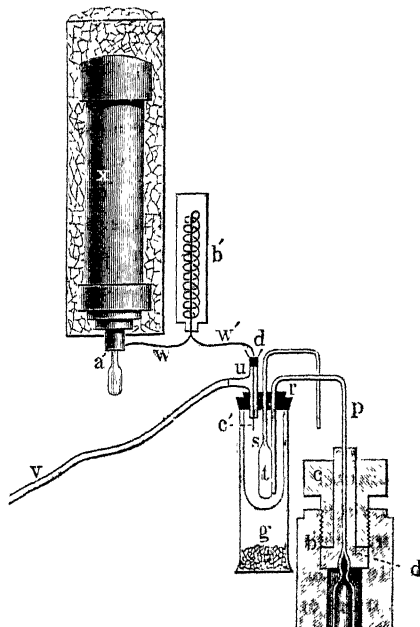


Fig. 198

WROBLEWSKI a été encore plus loin, en se servant d'oxygène en ébullition, comme corps réfrigérant. Il a construit à cet effet un appareil tel qu'on peut abaisser la pression, dans le vase où est obtenu l'oxygène liquide par la méthode précédente. L'oxygène bout, sous la pression atmosphérique, à $-181^{\circ},5$; pour une pression de 20 millimètres, la température s'abaisse jusqu'à $-200^{\circ},4$. Il n'a pas réussi à observer une solidification de l'oxygène. Il est parvenu à liquéfier l'azote et l'oxyde de carbone, dans l'oxygène bouillant.

La température critique de l'azote est, d'après WROBLEWSKI, de -146° , celle de l'oxyde de carbone -141° ; l'azote bout, sous une pression de 740^{mm} , à -194° ; sous une pression de 60^{mm} , le point d'ébullition est de -204° . A cette température, l'azote se solidifie (WROBLEWSKI); sous une pression de 40^{mm} , il se refroidit jusqu'à -206° . La densité de l'azote liquide, dans le voisinage de la température critique, est de 0,4 environ. L'oxyde de carbone bout sous une pression de 735^{mm} à -190° ; il se solidifie à -199° , sous une pression de 90^{mm} ; sa température descend à $-201^{\circ},6$ sous une pression de 40^{mm} .

D'après OLSZEWSKI, la température critique du méthane (CH_4) est de $-81^{\circ},8$; son point d'ébullition est de -164° ; il se solidifie à $-185^{\circ},8$. La température critique du bioxyde d'azote est de $-93^{\circ},5$, son point d'ébullition de $-153^{\circ},6$, son point de solidification de -167° . OLSZEWSKI a reconnu que l'azote ne se solidifie pas à -203° , comme l'avait indiqué WROBLEWSKI, mais à -214° ; en se vaporisant sous la faible pression de 4^{mm} , l'azote se refroidit jusqu'à -225° . Il a trouvé -207° comme point de solidification pour l'oxyde de carbone, sous la pression de 100^{mm} . L'oxygène ne se solidifie pas à -211° . Pour obtenir de grandes quantités d'oxygène ou d'air liquides, en vue de les employer comme corps réfrigérants pour liquéfier d'autres gaz, OLSZEWSKI s'est servi de l'appareil représenté dans la figure 199.

L'oxygène (ou l'air) se trouve dans le réservoir A, sous une pression de 100 atmosphères ; il passe de là dans la bouteille en fer *a*, qui est entourée d'éthylène liquide, contenu dans le vase en forme de siphon *f* enveloppé lui-même d'un mélange de glace et de sel de cuisine. L'éthylène, en sortant de *f*, passe d'abord dans un serpentin, entouré dans *g* d'un mélange d'acide carbonique solide et d'éther à basse pression ; le tube *n* aboutit à une pompe à air.

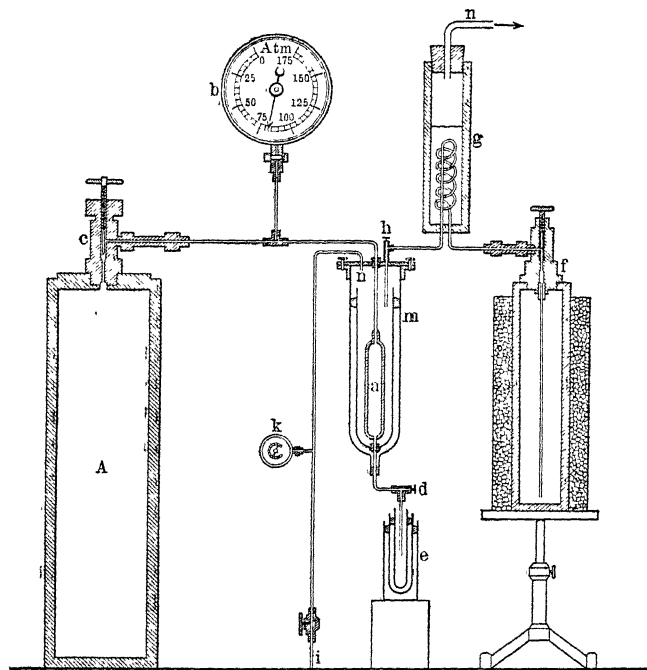


Fig 199

L'éthylène liquide bout dans *m* sous une faible pression, réalisée au moyen d'une pompe, qui aspire la vapeur d'éthylène par le tube *ni* ; *b* et *k* sont des manomètres. L'oxygène liquide ou l'air liquide est recueilli par le robinet *d* dans un vase *e* à triple paroi.

WROBLEWSKI n'a pas réussi à liquéfier l'hydrogène, et il a cherché à déterminer théoriquement la température critique de ce gaz. A cet effet, il a étudié le volume et la pression de l'hydrogène aux quatre températures de 100°, 0°, — 103°,5 (éthylène bouillant) et — 182°,45 (oxygène bouillant). Ses observations (publiées seulement après sa mort) ont donné l'équation d'état suivante pour l'hydrogène :

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{d}{\alpha^2 v^2},$$

où *R*, *b*, *d*, α sont des constantes. Nous verrons plus loin comment on déduit de là la température critique ; pour l'hydrogène, elle a été trouvée égale à — 240°,4. Les recherches théoriques de L. NATANSON ont fourni — 234° pour la température critique et — 244° pour le point d'ébullition. Presque

quand 70 % du liquide sont déjà vaporisés, la vapeur ne correspond encore qu'à l'air normal, tandis que le liquide renferme déjà 47 % environ d'oxygène; lorsque la vapeur renferme 48 % d'oxygène, le liquide en contient 74 %, etc.

BALY a déterminé le point d'ébullition T pour différents mélanges de O^2 et

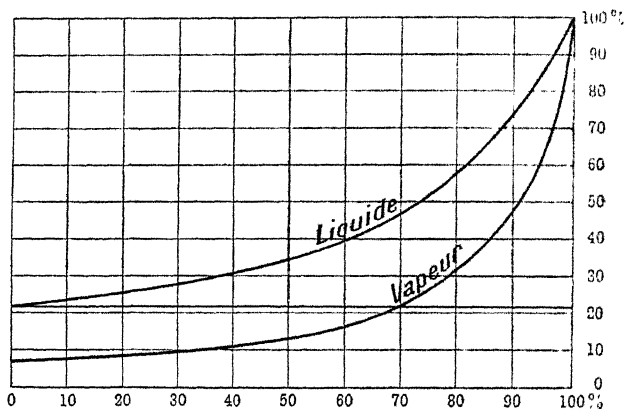


Fig. 200

Az² liquides et la composition correspondante de la vapeur; ses résultats sont indiqués dans l'intéressant tableau qui suit :

T	0/0 de O^2 dans le liquide	0/0 de O^2 dans la vapeur	T	0/0 de O^2 dans le liquide	0/0 de O^2 dans la vapeur
77°,54 abs.	0,00	0,00	84°,5 abs.	69,31	100,00
78°,0 »	8,10	2,18	85°,0 »	72,27	114,25
78°,5 »	15,25	4,38	85°,5 »	75,10	118,17
79°,0 »	21,60	6,80	86°,0 »	77,80	122,19
79°,5 »	27,67	9,33	86°,5 »	80,44	126,30
80°,0 »	33,35	12,00	87°,0 »	82,95	130,53
80°,5 »	38,53	14,78	87°,5 »	85,31	134,85
81°,0 »	43,38	17,66	88°,0 »	87,60	139,38
81°,5 »	47,92	21,22	88°,5 »	89,82	144,17
82°,0 »	52,17	23,60	89°,0 »	91,98	149,15
82°,5 »	55,94	26,73	89°,5 »	94,09	154,35
83°,0 »	59,55	29,95	90°,0 »	96,15	159,80
83°,5 »	62,93	33,35	90°,5 »	98,16	165,10
84°,0 »	66,20	36,86	90°,96 »	100,00	100,00

Les points d'ébullition de l'azote pur et de l'oxygène pur sont respectivement aux températures absolues 77°,54 et 90°,96. BALY a aussi comparé

la composition du liquide et de la vapeur. Soit r le rapport de O^2 à Az^2 dans la vapeur et r' le même rapport dans le liquide ; on a

$$(47, a) \quad \log r' = a + b \log r,$$

où a et b sont des constantes.

INGLIS (1906) a étudié d'une manière générale la *distillation isothermique* de tous les mélanges possibles des liquides O^2 et Az^2 . Ses résultats peuvent s'exprimer par la formule

$$\frac{Az^2 : O^2 \text{ (vapeur)}}{Az^2 : O^2 \text{ (liquide)}} = a - bm,$$

où m est la concentration de Az^2 dans le liquide, exprimée en molécule — pour cent, et varie de $m = 0$ jusqu'à $m = 100$. A $74^{\circ},7$ abs., on $a = 6,60$ et $b = 0,028$; à $79^{\circ},07$ abs., on $a = 5,48$ et $b = 0,0207$.

CLAUDE (1903) a montré que, dans la liquéfaction de l'air, les premières portions que l'on obtient renferment près de 48 % d'oxygène ; la teneur en oxygène baisse ensuite jusqu'à devenir normale. Dans un second travail, CLAUDE a établi qu'il est possible de tirer de l'air un liquide qui se compose d'oxygène presque pur.

FISCHER et ALT (1902) ont émis les premiers l'idée qu'on doit considérer l'air liquide comme une *solution* d'oxygène dans de l'azote liquide ; GOLDHAMMER (1904) a démontré l'exactitude de cette manière de voir.

Jusqu'en 1908, on n'était pas encore arrivé à liquéfier l'hélium. OLSZEWSKI (1896) a comprimé ce gaz jusqu'à 140^{atm} , l'a refroidi jusqu'à $-182^{\circ},5$ et a ramené alors brusquement la pression à 1^{atm} . A l'aide de la formule (10), page 558, on peut calculer que l'hélium se refroidit ainsi jusqu'à $-263^{\circ},9$; on ne remarque pas cependant de formation de nuage au moment de la détente, et la température d'ébullition doit par conséquent se trouver au-dessous de -264° . Au printemps de 1898, DEWAR a cru être parvenu à liquéfier l'hélium, mais il s'est convaincu plus tard que sa conclusion n'était pas exacte. KAMERLINGH ONNES est arrivé le premier, le 10 juillet 1908, à réaliser cette liquéfaction. Il avait déjà étudié antérieurement les isothermes de ce gaz entre $+100^{\circ}$ et -217° , ainsi qu'à -253° et à -259° et en comparant ces isothermes avec celles de l'hydrogène, il avait obtenu par le calcul, d'après les lois des états correspondants (Chap. XIII, § 9), $5^{\circ},3$ abs. pour la température critique de l'hélium. Des essais à la température de solidification de l'hydrogène et sous une pression initiale de 100 atmosphères ne lui ont donné aucun résultat. Au contraire, la liquéfaction de l'hélium a réussi avec la méthode précédemment exposée des cycles multiples. L'hydrogène bouillant sous une pression de 6 centimètres refroidit jusqu'à 15° abs. l'hélium, qui se trouve sous la pression de 100 atmosphères ; en appliquant le principe de régénération (voir plus loin), l'hélium devient liquide.

La *densité* de l'hélium liquide est égale à 0,154 ; le point d'ébullition est de $4^{\circ},5$ abs. environ ; la température critique est approximativement de 5° abs., la pression critique (Chap. XIII) de $2^{\text{atm}},3$ environ. Sous une pression de 1^{atm} , l'hélium ne s'est pas solidifié.

Les phénomènes observés dans la liquéfaction des *mélanges de gaz* présentent un intérêt exceptionnel. Parmi ces phénomènes, on doit surtout mentionner le suivant, observé pour la première fois par CAILLETET (1880). Lorsqu'un mélange de gaz est comprimé *isothermiquement*, une partie du mélange se liquéfie d'abord à une pression qui n'est pas relativement *très élevée* ; si on continue à élever la pression, le *liquide disparaît* sous une autre pression déterminée. Ce phénomène remarquable porte le nom de *condensation rétrograde* ; il a été étudié par VAN DER WAALS, ANDREWS (travail posthume publié par STOKES en 1886), mais surtout par CAUBET (1901, $\text{CO}^2 + \text{SO}^2$, $\text{CH}^3\text{Cl} + \text{CO}^2$, $\text{CH}^3\text{Cl} + \text{SO}^2$, et 1904, $\text{CO}^2 + \text{Az}^2\text{O}$). Il nous paraît préférable de reporter l'étude de ces recherches au Chapitre XIII, où nous nous occuperons particulièrement de la température critique. Nous indiquerons, dans le prochain Chapitre, les résultats obtenus à l'égard de la *tension* des gaz dans l'état de *vapeur saturante*.

Nous allons maintenant aborder la description des *appareils* utilisés aujourd'hui pour la liquéfaction des gaz. Le nouveau principe, sur lequel reposent ces appareils, a été trouvé presque simultanément et en tout cas d'une manière indépendante par LINDE et par HAMPSON en 1895, et a été appliqué à la construction d'appareils de liquéfaction ; on lui a donné le nom de *principe de régénération*.

Nous avons vu (page 560) que quand un gaz se détend *sans production extérieure de travail*, il éprouve une variation de température, qui a été étudiée expérimentalement, pour la première fois, par JOULE et THOMSON. Dans la plupart des gaz, dans l'air par exemple, a lieu un *refroidissement*, quoique petit. L'*hydrogène* s'échauffe dans la détente, lorsque sa température est supérieure à $-80,5$ environ (d'après OLSZEWSKI) ; à une température plus basse, il se refroidit comme les autres gaz. Pratiquement, on réalise la détente, sans production extérieure de travail, en faisant passer le gaz sous pression élevée p_2 par un tuyau, à l'extrémité duquel il pénètre, par une petite ouverture, dans un tube, où règne une pression plus faible p_1 . Le refroidissement θ est déterminé par la formule

$$\theta = n (p_2 - p_1) \left(\frac{273}{T} \right)^2,$$

où T désigne la température absolue et où n dépend de la nature du gaz. On a pour l'air

$$\theta = 0,276 (p_2 - p_1) \frac{273^2}{T^2},$$

p_2 et p_1 étant exprimés en atmosphères. Plus la température de l'air est basse, plus est grand son refroidissement dans la détente.

C'est sur ce refroidissement qu'est basé le principe de régénération. La figure 201 représente en coupe l'appareil de LINDE. Le compresseur (pompe double), mû par un moteur, aspire par le cylindre *e* l'air atmosphérique et en même temps celui de l'appareil au moyen du tuyau P_1P_1 ; il le comprime à une pression p_2 d'environ 200 atmosphères dans le cylindre *d*, d'où il passe

dans l'appareil par le tuyau P_2 ; le cylindre d est entouré d'eau froide. L'air (tension de 200 atmosphères) abandonne dans le cylindre desséchant f une grande partie de l'eau entraînée et traverse le refroidisseur g , qui renferme un mélange de glace et de sel. L'air ainsi desséché se rend alors dans l'échangeur à contre-courant, dont la partie essentielle est un serpentín double. L'air s'écoule par le tube intérieur du serpentín jusqu'à l'ouverture qui se trouve en a ; il s'y détend, de sorte que sa pression de 200 atmosphères tombe jusqu'à 16 atmosphères environ, et il revient par le tube extérieur du serpentín jusqu'au tuyau P_1P_1 et, par celui-ci, au compresseur. Tout le serpentín est

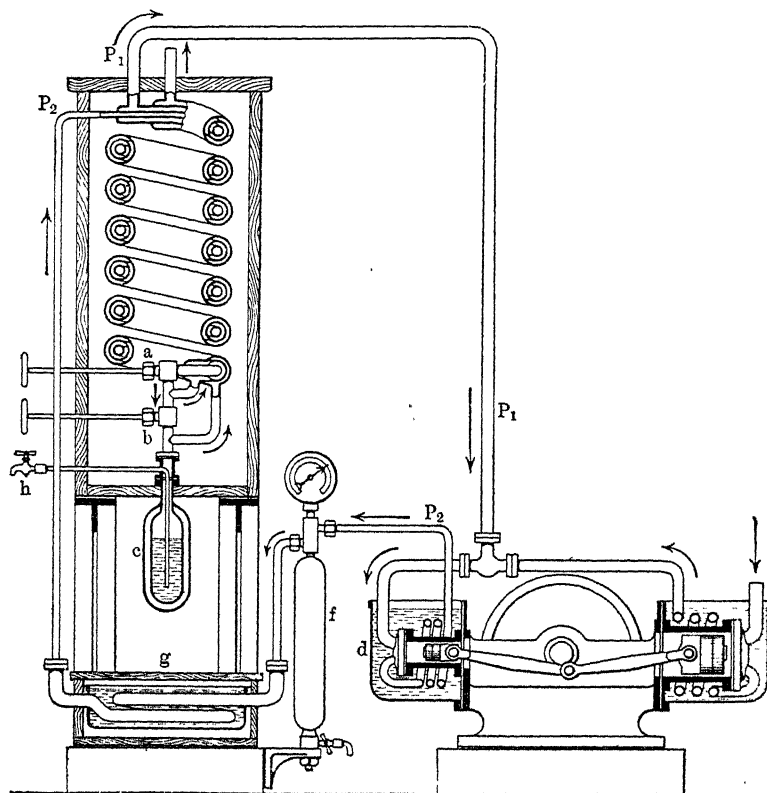


Fig. 201

entouré de corps très mauvais conducteurs de la chaleur, qui remplissent un cylindre vertical. Dans la détente de l'air, se produit un refroidissement et, comme une arrivée d'air nouveau a constamment lieu, une dépense continue d'énergie s'effectue dans la partie la plus basse du cylindre de l'échangeur. L'air, qui revient par le tube extérieur du serpentín, refroidit celui qui circule en sens inverse dans le tube intérieur ; mais, le refroidissement de toute la masse intérieure du cylindre de l'échangeur, qui entoure la partie inférieure du serpentín, est plus important. La température de l'air, qui arrive à l'extrémité inférieure du tube intérieur du serpentín, baisse de plus en plus et cet air se refroidit constamment dans la détente

une température, à laquelle il devient liquide sous la pression de 16 atmosphères. L'air liquide se rassemble dans le vase à double paroi *c* et peut être soutiré par le robinet *h*. Nous n'entrerons pas dans plus de détails au sujet de la description de cet appareil de LINDE. Une étude expérimentale des phénomènes intérieurs qui s'y produisent a été faite par BRADLEY et HALL (1904) et par ROZİC (1906).

Comme on l'a dit, HAMPSON a construit, à peu près en même temps que LINDE, un appareil reposant sur le même principe. Plus tard, DEWAR et TRIPLER ont certainement utilisé aussi le principe de régénération, dans les appareils avec lesquels ils ont liquéfié l'air; dans l'appareil de DEWAR (décembre 1895), l'air est d'abord refroidi par de l'acide carbonique liquide jusqu'à -80° et ensuite il est soumis au processus de régénération. Enfin, OLSZEWSKI (1903) a décrit deux appareils, dont le premier se compose essentiellement d'un réfrigérant et d'une combinaison de deux appareils HAMPSON; il donne de l'air liquide, cinq minutes seulement après avoir été mis en fonction; le deuxième appareil, qui est plus petit, sert comme appareil de démonstration. Une théorie détaillée de l'appareil d'HAMPSON a été donnée par BUCKINGHAM (1909).

L'hydrogène ne peut être liquéfié avec les appareils que nous venons de décrire, pour la raison déjà indiquée qu'il ne se refroidit pas dans la détente (sans travail extérieur), mais au contraire se réchauffe (page 711), lorsque sa température est supérieure à -100° . Il est par suite nécessaire de commencer par refroidir l'hydrogène, avec de l'air liquide par exemple, au-dessous de cette température. DEWAR (1898) a liquéfié le premier, comme on l'a mentionné, de grandes quantités d'hydrogène. Il a fait passer d'abord le gaz, sous une pression de 200 atmosphères environ, dans un tube entouré d'acide carbonique liquide, ce qui l'a refroidi jusqu'à -80° ; un second refroidissement jusqu'à -205° a été obtenu avec de l'air liquide. Le gaz pénètre ensuite dans un serpentin, à l'extrémité duquel il se détend jusqu'à la pression atmosphérique, de sorte qu'une partie de l'hydrogène se liquéfie. Le 10 mai 1898, il a obtenu ainsi pour la première fois 20 centimètres cubes d'hydrogène liquide. En 1901, TRAVERS a décrit en détail un appareil pour la liquéfaction de l'hydrogène; on produit d'abord un refroidissement avec de l'acide carbonique liquide et avec de l'air liquide, et après seulement, une détente du gaz. Enfin OLSZEWSKI (1902) a fait connaître aussi deux appareils pour la liquéfaction de l'hydrogène: le second, en particulier, se distingue par sa simplicité et sa rapidité d'action. Le refroidissement n'est produit que par de l'air liquide.

La figure 201_a reproduit le schéma que KAMMERLINGH ONNES a donné, dans les *Communications from the Laboratory of Leiden*, n° 108, de l'ensemble des appareils pour la liquéfaction de l'hélium. L'installation complète est indiquée sur la figure 201_b.

L'hydrogène liquide ne passe pas directement du réservoir dans le réfrigérant, mais est versé d'abord dans un verre à vide (voir plus loin) non argenté *Sp*, placé dans un verre argenté *Qb* contenant de l'air liquide; le dépôt d'argent sur ce dernier verre est enlevé suivant deux bandes verticales oppo-

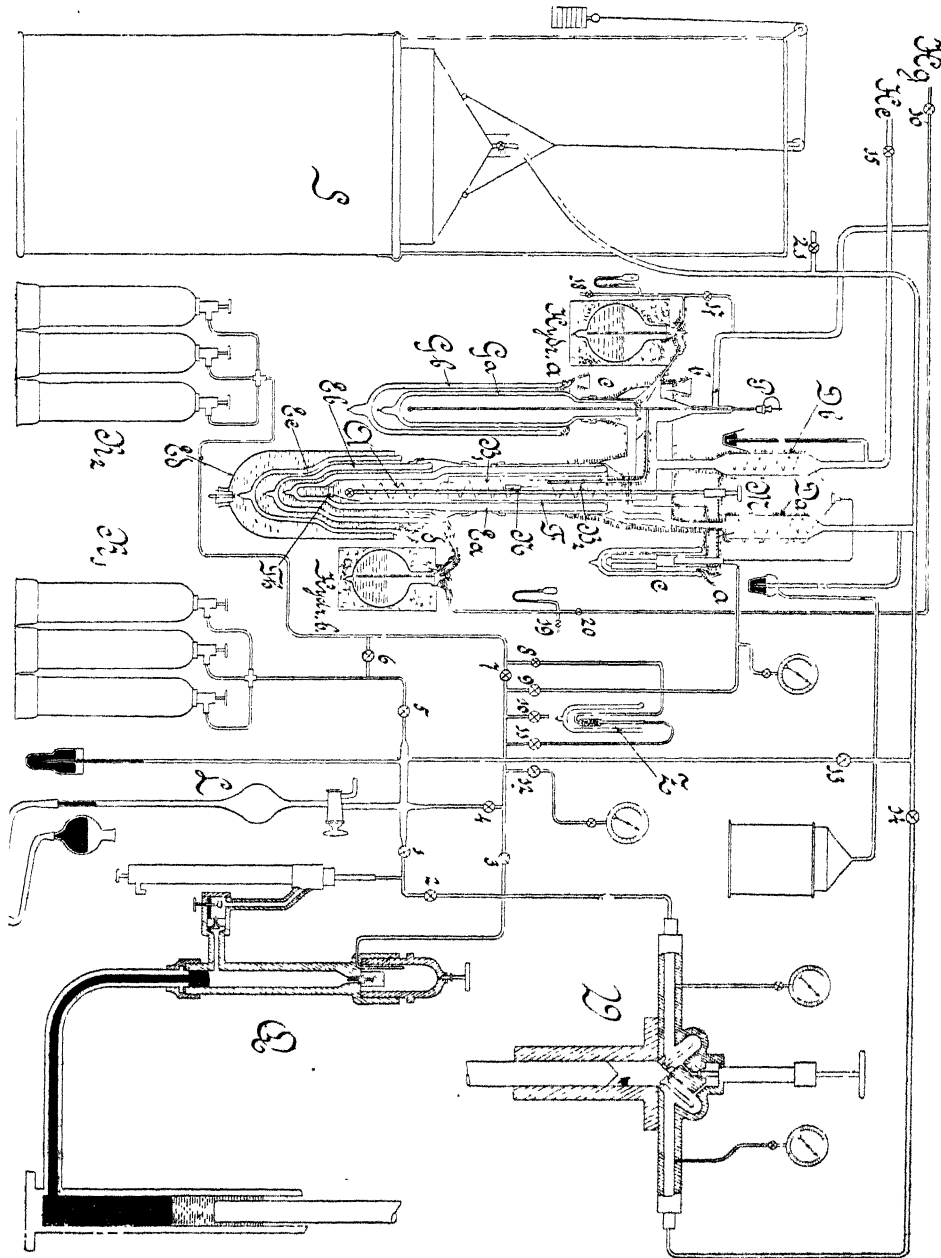


Fig. 201 a

sées, pour suivre la surface libre de l'hydrogène. De *Ga*, l'hydrogène liquide est siphonné dans le réfrigérant à hydrogène, à travers un robinet de réglage *E*. Pour s'assurer que la surface libre du liquide, dans le réfrigérant, est à la hauteur convenable, le réservoir en maillechort *E* d'un thermomètre à hélium est soudé, à la hauteur du niveau du liquide, au tube qui amène l'hélium

comprimé à la température de -190° . La quantité d'hélium et la pression sont réglées de manière que le mercure vienne tout en haut de la tige, lorsque le réservoir thermométrique est entièrement plongé dans l'hydrogène liquide à 15° abs., de sorte qu'un abaissement du niveau est immédiatement indiqué par une descente du mercure. L'hydrogène évaporé contribue, dans le régénérateur $\mathcal{D}b$, à épargner de l'air liquide, pour le refroidissement préalable de l'hélium comprimé.

L'hélium à l'état gazeux passe, du réservoir où il est conservé, dans une cloche flottant sur de l'huile, qui communique avec un espace cylindrique en maillechort à la partie inférieure du verre à vide $\mathcal{E}a$, où l'hélium se détend à travers un robinet manœuvré en $\mathcal{A}b$. L'hélium froid, qui s'écoule autour du régénérateur \mathcal{A} et dont la basse température permet d'économiser de l'air liquide, dans le refroidissement préalable de l'hélium comprimé, est enlevé par le compresseur auxiliaire \mathcal{C} et recueilli dans le compresseur \mathcal{Q} à piston de mercure. Celui-ci envoie le gaz dans une conduite où il perd successivement toute son humidité, ainsi que les traces d'air qui auraient pu être introduites pendant la circulation (un récipient \mathcal{Z} est à cet effet rempli de charbon calciné), ensuite dans un réfrigérant \mathcal{B}_2 , où il est refroidi par la vapeur de l'hydrogène liquide, puis dans un réfrigérant \mathcal{B}_1 placé dans l'hydrogène liquide bouillant sous une pression de 6^m de mercure, où l'hélium comprimé est refroidi jusqu'à 15° abs. ; enfin le gaz se détend par le robinet manœuvré de $\mathcal{A}b$. Lorsque la température, accusée par un thermomètre à hélium $\mathcal{E}h$, est suffisamment basse pour qu'il s'écoule de l'hélium liquide, celui-ci se rassemble au fond du verre à vide $\mathcal{E}a$, qui est transparent jusqu'à la hauteur du robinet et argenté au-dessus. L'hélium gazeux qui s'échappe peut être remis en circulation par le compresseur ou refoulé dans le réservoir \mathcal{R}_2 .

La partie inférieure transparente du verre à vide $\mathcal{E}a$ est protégée par une couche d'hydrogène liquide contenue dans un deuxième verre à vide $\mathcal{E}b$, d'où l'hydrogène vaporisé se dirige par $\mathcal{H}g$ vers le réservoir d'hydrogène. Le verre à hydrogène est enveloppé d'un verre à vide $\mathcal{E}c$ contenant de l'air liquide, et celui-ci est entouré à son tour d'un vase $\mathcal{E}d$ contenant de l'alcool chauffé par circulation. Grâce à ces précautions et au haut degré de pureté de l'hélium soumis à la liquéfaction, KAMERLINGH ONNES a pu obtenir qu'à la fin d'une expérience, qui avait duré cinq heures, l'appareil fût encore entièrement transparent.

Dans tous les appareils dont nous avons parlé jusqu'ici, qui sont dus à LINDE, HAMPSON, DEWAR, OLSZEWSKI, KAMERLINGH ONNES, etc., le dernier refroidissement est obtenu par détente sans production extérieure de travail, c'est-à-dire à l'aide du phénomène étudié par JOULE et THOMSON. En 1902, CLAUDE a décrit pour la première fois un appareil, dans lequel la détente du gaz a lieu avec production extérieure de travail. Il a ensuite perfectionné cet appareil d'une manière importante et l'a disposé pour obtenir, au moyen de l'air atmosphérique, de l'oxygène presque complètement pur, et plus tard (1909) en vue de déterminer aussi la teneur de l'air en néon, hydrogène et hélium. CLAUDE a publié dans le *Journal de Physique*, 1906 et 1909, une description détaillée de son appareil. Nous nous bornons à quelques indications. L'air est amené

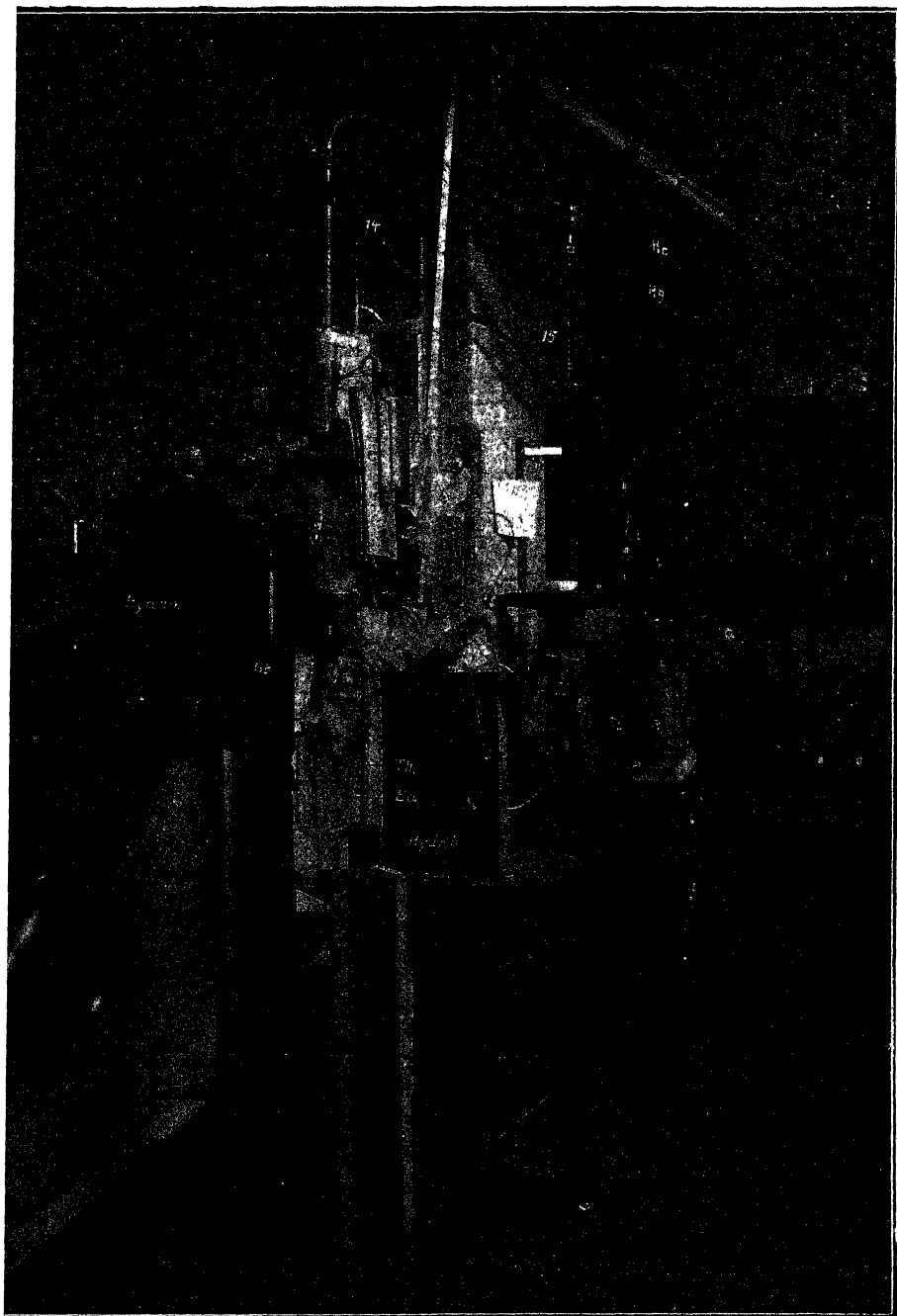


Fig. 201 b

par un compresseur jusqu'à une pression de 40 atmosphères environ seulement. Dans la détente, il exécute un travail extérieur par le déplacement d'un piston ; ce travail correspond à environ 6 à 7 chevaux de force. Des 30 chevaux de force du moteur utilisé, 23 à 24 sont donc seulement employés pour obtenir 20 litres d'air liquide en une heure, par conséquent un litre à peu près par heure et par cheval.

L'air liquide ne se produit pas dans le cylindre D de la machine (*fig. 201 c*), mais dans ce que CLAUDE a appelé un *liquéfacteur sous pression*. Au lieu d'envoyer directement dans l'échangeur M l'air à -190° sortant de la ma-

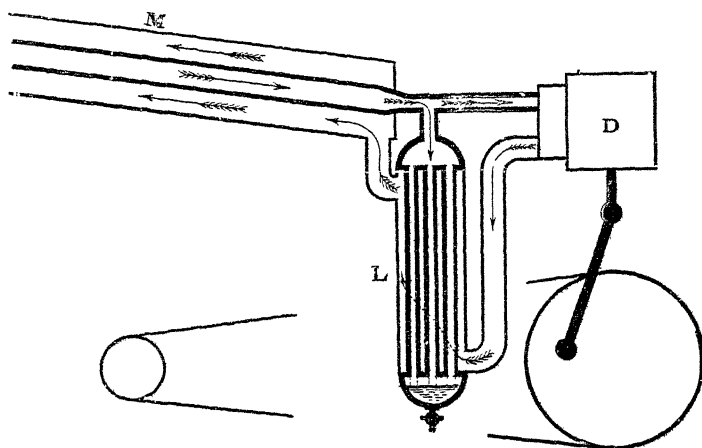


Fig. 201 c

chine, on intercale sur sa route un faisceau tubulaire L alimenté par une partie de l'air comprimé et froid du circuit d'alimentation. Cet air, sous l'action combinée de ses 40^{atm} et du froid extrême de l'air détendu qui circule autour de lui, se liquéfie non à -190° , comme s'il était sous la pression atmosphérique, mais vers -140° , température critique de l'air. Quant à l'air détendu extérieur, qui cède à l'air comprimé, pour le liquéfier, une partie de son froid, il se réchauffe jusqu'à -140° et pénètre dans l'échangeur vers -140° et non plus à -190° . De ce fait, l'air d'admission arrive à la machine beaucoup moins refroidi, et on peut graisser celle-ci non plus avec l'air liquide, qui est un médiocre lubrifiant, mais à l'*éther de pétrole*. On arrive ainsi à dépasser de beaucoup le rendement des meilleurs appareils basés sur la détente sans travail extérieur.

La séparation de l'oxygène et de l'azote repose sur ce que le point d'ébullition de O_2 est plus élevé que celui de Az_2 , de sorte que Az_2 abandonne plus facilement dans la vaporisation le mélange liquide et qu'au contraire O_2 se condense le premier dans le mélange vaporisé. L'appareil donne en 24 heures jusqu'à 1000 mètres cubes d'oxygène presque pur (98 %). Par refroidissement jusqu'à liquéfaction de l'azote obtenu, CLAUDE a séparé un mélange de Ne, H et He. Il a trouvé (1909) que 1000000 de parties d'air contiennent 15 parties de néon, 5 parties d'hélium et un peu moins d'une partie d'hydrogène.

Dans le dispositif de CLAUDE se trouvent combinés ce qu'il a appelé le *retour en arrière* et la rectification employée dans l'industrie de l'alcool (*fig. 201a*). L'air, comprimé à quelques atmosphères et refroidi dans des échangeurs, monte dans le faisceau tubulaire F, immergé dans l'oxygène liquide, et s'y liquéfie progressivement ; le liquide formé, *refluant en arrière*, s'écoule à la partie inférieure A, détenant la totalité de l'oxygène à une teneur maxima de 47 $\frac{0}{0}$, comme l'indique le tableau de BALY (page 714) ; le résidu gazeux, qui est de l'azote pur, pénètre de haut en bas dans un second faisceau F', concentrique au premier, achève de s'y liquéfier et donne ainsi l'azote liquide.

Le liquide riche formé dans le faisceau central F et collecté en A est déversé en X, grâce à sa pression, dans la partie médiane de la colonne de rectification ; il épuise les gaz ascendants jusqu'à concurrence de 21 $\frac{0}{0}$. L'azote liquide collecté en C est déversé en E, tout à fait au sommet de la colonne, et soumet les gaz à 21 $\frac{0}{0}$ de la première rectification à une rectification complémentaire, qui les épuise totalement en oxygène. En résumé, tout l'oxygène de l'air traité, à un degré de pureté pouvant atteindre 98 $\frac{0}{0}$, sort par T ; tout l'azote, à un degré de pureté analogue, sort par T'.

On se sert, pour conserver les gaz à l'état liquide, de ce qu'on appelle les *vases DEWAR*. Ce sont des vases en verre, cylindriques ou sphériques et à doubles parois ; l'espace intermédiaire est vide d'air et la paroi intérieure est argentée. L'échauffement par conduction ainsi que le rayonnement sont ainsi extraordinairement diminués, de sorte qu'on peut, par exemple, conserver de l'air liquide pendant plusieurs jours dans un tel vase.

La première idée d'employer, pour la conservation des gaz liquéfiés, des récipients à doubles parois entre lesquelles règne le vide, est due à D'ARSONVAL (1888) ; DEWAR (1893) a ajouté au dispositif du savant français le perfectionnement important de l'argenteure. En observant que le charbon de bois est capable d'absorber de très grandes quantités de gaz à basse température et permet d'obtenir un vide parfait (Tome I), DEWAR (1906) a appliqué cette propriété remarquable à la fabrication de récipients métalliques ; ceux-ci sont

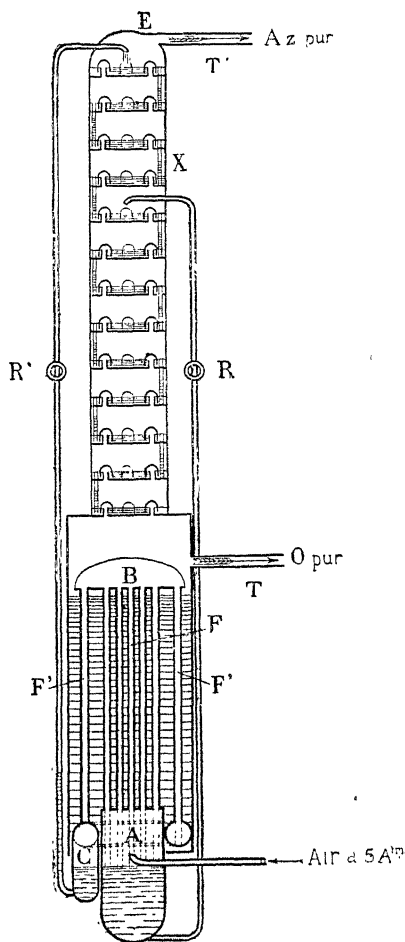


Fig. 201 d

construits comme les récipients de verre, mais contiennent du charbon qui, amené à basse température, absorbe le gaz résiduel ou le gaz qui a pu s'introduire entre les doubles parois, par suite de la porosité du métal.

Nous avons déjà signalé à plusieurs reprises, dans les Tomes précédents, l'importance des recherches faites aux températures extrêmement basses, tant au point de vue théorique qu'à celui des applications industrielles. On trouvera un exposé intéressant de ces dernières dans les Rapports et Communications du premier Congrès international du froid, qui s'est réuni à Paris en 1908.

CLAUDE (1910) a décrit récemment un procédé de récupération frigorifique des vapeurs diluées dans de grandes quantités d'air. Ces vapeurs sont produites, en énormes quantités, dans certaines industries, fabrication de la soie de CHARDONNET, de la poudre sans fumée, etc., qui subissent de ce chef des pertes de plusieurs millions par an. L'extrême dilution de ces vapeurs, 5^{es} à 25^{es} au mètre cube, rend très difficile leur récupération par les procédés connus (basés en général sur l'absorption par l'acide sulfurique concentré). Le procédé de CLAUDE consiste à refroidir assez l'air chargé de vapeurs pour réduire à une valeur négligeable la tension de celles-ci et les condenser à l'état liquide si la température atteinte est supérieure au point de congélation, — 110° à — 115° dans le cas de l'alcool et de l'éther. Mais, comme cet air contient en outre de l'eau, des précautions spéciales doivent être prises pour éviter sa congélation et l'obstruction des appareils : c'est un point essentiel du procédé que la totalité des vapeurs présentes dans l'air, eau, alcool, éther, sont condensées d'une façon continue sous la forme liquide. A cet effet, l'air à traiter est comprimé à une pression dépendant de la grandeur des appareils et de l'ordre de 3^{atm} ou 4^{atm} et est dirigé dans un échangeur de températures, où il s'élève et rencontre, comme il va être expliqué, des températures graduellement décroissantes. La condensation porte donc d'abord sur les parties les plus aqueuses, qui retombent vers le bas. L'air rencontre un peu plus haut des régions plus froides, mais il condense des liquides chargés d'alcool ou d'éther et par suite moins congelables. En résumé, l'air arrive en haut du faisceau ayant perdu, sous l'action finale d'une température de — 80° à — 100°, la totalité des vapeurs qu'il contenait, et les liquides formés se collectent sans difficulté vers le bas, puisqu'ils rencontrent, dans leur descente, des régions de plus en plus chaudes. Parvenu au sommet du faisceau, l'air dépouillé de ses vapeurs est conduit à un moteur de détente approprié, y subit une détente aussi complète que possible, qui le refroidit, en même temps qu'elle est l'occasion d'une récupération appréciable de l'énergie dépensée. L'air détendu est renvoyé en haut de l'appareil, pour circuler de haut en bas autour du faisceau tubulaire, dans lequel il détermine la suite des températures décroissantes dont il a été parlé.

CLAUDE a fait une application du même procédé à la dessiccation de l'air destiné à être liquéfié ; cette dessiccation demande à être effectuée avec une extrême perfection, sous peine de voir les appareils arrêtés au bout de quelques heures. On ajoute à l'air comprimé, avant son entrée dans les échangeurs de températures, et à l'aide d'un simple graisseur compte-gouttes, une quantité

Substance	Température critique	Pression critique (atmosphères)	Point d'ébullition (sous 760 ^{mm})	Point de fusion
Hélium	5° — 6° abs.	2,3	4°5 abs	—
Hydrogène	— 242,0 (31 abs.)	20,0	— 252,6 (20,4 abs.)	— 258 (15 abs.)
Air	— 140,0	39,0	(191)	—
Azote.	— 146,0	35,0	— 195,6	— 210,5
Oxygène.	— 118,8	50,8	— 182,8	— 227,0
Argon	— 117,4	50,6	— 186,1	— 187,9
	au-dessous de			vers
Néon	— 213,0	—	— 243,0	— 252,6
Crypton	— 62,0	54,3	— 152,0	— 169,0
Xénon	— 14,7	57,2	— 109,0	— 140,0
Ozone.	—	—	— 119,0	—
Fluor.	— 120,0 ⁽²⁾	40,0 ⁽²⁾	— 187,0	— 223,0
CO	— 141,0	36,0	— 190,0	— 207,0
CH ⁴	— 81,8	54,1	— 164,0	— 186,0
AzO	— 92,9	64,6	— 150,2	— 160,6
Az ² O	— 38,8	77,5	— 89,8	— 102,3
C ² H ⁴	+ 10,0	51,7	— 102,5	— 169,0
CO ²	+ 31,0	75,0	— 78,0	(— 65,0)
Ethane, C ² H ⁶	+ 34,0	50,2	— 83,4	— 171,4
Propane, C ³ H ⁸	+ 97,0	44,0	— 45,0	—
Acétylène, C ² H ²	+ 36,5	61,6	— 81,0	(— 81,5)
HCl	+ 51,3	86,0	— 83,7	— 101,3
AzH ³	+ 130,0	115,0	— 33,5	— 77,7
C ² Az ²	+ 124,0	61,7	— 21,0	— 34,4
SH ²	+ 100,2	92,0	— 60,2	— 83,0
SeH ²	+ 138,0	91,0	— 41,0	— 68,0
Cl	+ 146,0	93,5	— 33,6	— 102,0
SO ²	+ 155,4	78,9	— 10,1	— 76,0
CS ²	+ 273,0	72,8	+ 46,0	— 112,8
BFl ³	—	—	— 101,0	— 127,0
SiFl ⁴	— 1,5	50,0	— 65,0 (1810 ^{mm})	— 77,0
PFl ³	—	—	95	— 160
PFl ⁵	—	—	— 75	— 82
PFl ³ O.	—	—	— 40	— 68
AzO ² Fl.	—	—	— 63,5	— 139
Alcool	+ 244,0	62,7	+ 78,1	— 112,3
Chloroforme.	+ 260,0	54,0	+ 61,0	— 71,0
Ether.	+ 194,4	35,6	+ 34,9	— 117,6
Toluène	+ 320,8	—	+ 110,0	— 94,2
Acide fluorhydrique	—	—	—	— 92,3
Hydrogène phosphoré	+ 52,8	64,0	— 86,4	— 133,0
Hydrogène arsénié.	—	—	— 55,0	— 119,0
Hydrogène antimonié.	+ 138,0	91,0	— 18,0	— 91,5

d'alcool à peu près égale à celle de l'eau qu'il renferme, soit 0",5 à 1" d'alcool par kilogramme d'air. Ce liquide se vaporise dans l'air et entraîne, sous la *forme liquide*, au cours du refroidissement, la totalité de l'eau présente dans l'air traité, en formant avec elle des mélanges d'autant plus alcooliques, donc d'autant plus incongelables, que la température atteinte est plus basse. On arrive donc sans difficulté jusqu'à la température de solidification de l'alcool, soit vers -110° , et, comme à cette température la tension de l'alcool n'est pas la $\frac{1}{200}$ partie de celle de l'eau à 0° , les dangers d'obstruction par l'alcool ne risquent pas de se substituer à ceux de l'eau.

Dans le tableau précédent, sont indiquées les températures critiques, les pressions critiques, les points d'ébullition sous pression normale et les points de fusion des divers gaz. Lorsque plusieurs nombres sont donnés, le second correspond aux recherches les plus récentes. La température d'ébullition de l'air liquide est mise entre parenthèses, car elle dépend de sa composition qui est variable.

7. Volatilisation des corps solides. — Les corps à l'état solide peuvent passer directement à l'état gazeux, soit qu'on ne puisse observer de phase liquide intermédiaire, soit que cette phase n'existe pas effectivement. Le phénomène inverse s'appelle *sublimation*. Il est très possible que tous les corps solides se volatilisent constamment, en dégageant des molécules à leur surface, quoique en quantités minimes. Comme preuve indirecte de l'existence d'une vapeur entourant les corps solides, on peut invoquer l'odeur caractéristique de beaucoup de ces corps. ZENGHELI (1904) a montré que les oxydes métalliques, même très difficilement fusibles, se volatilisent. En suspendant, dans un vase fermé, une feuille d'argent au-dessus des oxydes étudiés, il a trouvé qu'il se forme avec le temps des alliages aux angles de la feuille; autrement dit, l'argent était attaqué par les vapeurs des oxydes. Dans un second travail, ZENGHELI (1907) a étudié la volatilisation des éléments (métaux et autres), des oxydes, des hydroxydes et de sels nombreux, qui étaient réduits en poudre. Les éléments Pb, Zn, Sb, Ar, S, Se, Te et le phosphore rouge exerçaient une action évidente sur la feuille d'argent. Moss a montré que S se volatilise à la température ordinaire, en conservant, dans une position horizontale, un tube en verre vide d'air, qui contenait à l'une de ses extrémités un morceau de soufre; au bout de 20 ans, alors que la température du tube ne s'était pas élevée au-dessus de 22° , de petits cristaux orthorhombiques se sont formés à l'autre extrémité du tube, lesquels, après cinq nouvelles années, ont atteint un diamètre de $0^{\text{mm}},2$. La pression p' de la vapeur entourant les corps solides, si l'on peut parler d'une manière générale d'une telle vapeur, est très faible à la température ordinaire, pour la très grande majorité des corps. A des températures élevées, par exemple dans le four électrique, même des corps tels que le charbon, la silice et la magnésie se volatilisent. A la page 604, nous avons parlé d'une série de recherches sur l'ébullition des métaux. KAHLBAUM a observé dans Cu, Fe, Ag, Mg, Au, Zn, Cd, Bi et Pb une volatilisation des métaux encore solides, qui produisait, dans les parties plus froides du vase

un dépôt sous forme de cristaux (sublimation). SCHULLER a également observé une volatilisation de l'argent solide. KRAFT et BERGFELD ont reconnu une volatilisation assez forte, dans un espace vide d'air, à des températures qui se trouvaient souvent à plusieurs centaines de degrés au-dessous de la température de fusion et en particulier pour Cd à 156°,5, Zn à 184°, Bi à 268°, Pb à 335°, K à 90°, Na à 140°, Ag à 680°, Cu à 960°, Au à 1070°.

A des températures très élevées, la pression p' de la vapeur des corps solides peut devenir une grandeur mesurable. Ainsi, SIR W. RAMSAY et YOUNG ont réussi les premiers à mesurer la pression de la vapeur du *camphre*. Plus tard, la pression de la vapeur de différents corps solides a été également mesurée par ARCIEWSKI, ALLEN (1900), STELZNER (1901), NIEDERSCHULTE (1903), SPERANSKI (1903), KUSTER (1905), BARKER (1910) et d'autres encore. Nous parlerons à part des travaux sur la pression de la vapeur de la *glace*. ALLEN a étudié la pression de la vapeur du cuivre et de celle de la naphthaline, de HgCl_2 , HgBr_2 , HgI_2 , de l'iode, de l'acide arsénique, de l'acide salicylique, de l'anthracène, de l'anthraquinone et de l'hydroquinone, NIEDERSCHULTE celle des mêmes substances et de Hg_2Cl_2 . Voici les valeurs trouvées pour la pression p' de la vapeur du *camphre* :

t°	ALLEN	NIEDERSCHULTE
30°	0 ^{mm} ,24	0 ^{mm} ,26
70°	6 ^{mm} ,41	6 ^{mm} ,50

STELZNER a donné les chiffres suivants :

$$t = 97^\circ,4 \quad 116^\circ,7 \quad 135^\circ \quad 155^\circ \quad 175^\circ \quad 195^\circ \quad 205^\circ$$

$$p' = 21^{\text{mm}},7 \quad 47^{\text{mm}},3 \quad 90^{\text{mm}},0 \quad 192^{\text{mm}},5 \quad 349^{\text{mm}},0 \quad 556^{\text{mm}},1 \quad 707^{\text{mm}},4.$$

Pour la pression de la vapeur de la *naphthaline*, STELZNER a trouvé à 35°, 0^{mm},2 environ, à 55°, 1^{mm},2 environ et à 75°, 5^{mm},4. Les valeurs d'ALLEN sont les suivantes :

$$t = 0^\circ \quad 20^\circ \quad 30^\circ \quad 40^\circ \quad 50^\circ \quad 60^\circ \quad 70^\circ \quad 75^\circ$$

$$p' = 0^{\text{mm}},022 \quad 0^{\text{mm}},080 \quad 0^{\text{mm}},135 \quad 0^{\text{mm}},320 \quad 0^{\text{mm}},81 \quad 1^{\text{mm}},83 \quad 3^{\text{mm}},95 \quad 5^{\text{mm}},43.$$

BARKER (1910) a obtenu

$$t = 0^\circ \quad 20^\circ \quad 30^\circ \quad 40^\circ$$

$$p' = 0^{\text{mm}},023 \quad 0^{\text{mm}},0644 \quad 0^{\text{mm}},164 \quad 0^{\text{mm}},378.$$

ROLLA (commencement de 1910, non encore publié et mentionné seulement par BARKER) a trouvé, pour la naphthaline à 0°, $p' = 0^{\text{mm}},0088$. SPERANSKI (1903) a obtenu la valeur $p' = 6^{\text{mm}},44$ à 80°.

La pression de la vapeur de l'*iodé* est d'après STELZNER :

$$t = 0^\circ \quad 20^\circ \quad 40^\circ \quad 60^\circ \quad 80^\circ \quad 100^\circ \quad 120^\circ \quad 140^\circ \quad 160^\circ \quad 180^\circ$$

$$p' = 0^{\text{mm}},01 \quad 0^{\text{mm}},25 \quad 1^{\text{mm}},16 \quad 4^{\text{mm}},42 \quad 15^{\text{mm}},9 \quad 47^{\text{mm}},5 \quad 116^{\text{mm}},5 \quad 231^{\text{mm}},5 \quad 412^{\text{mm}},2 \quad 687^{\text{mm}},2.$$

BACTER, HICKEY et HOLMES (1907) ont trouvé également pour l'iode :

$$\begin{array}{cccccccccc}
 t = & 0^{\circ} & 15^{\circ} & 25^{\circ} & 30^{\circ} & 35^{\circ} & 40^{\circ} & 45^{\circ} & 50^{\circ} & 55^{\circ} \\
 p' = & 0^{\text{mm}},030 & 0^{\text{mm}},131 & 0^{\text{mm}},305 & 0^{\text{mm}},469 & 0^{\text{mm}},699 & 1^{\text{mm}},025 & 1^{\text{mm}},498 & 2^{\text{mm}},154 & 3^{\text{mm}},084.
 \end{array}$$

Pour la *benzine* solide, les pressions de vapeur suivantes ont été mesurées :

$$\begin{array}{l}
 t = 77^{\circ},5 \quad | \quad - 20^{\circ} \quad - 10^{\circ} \quad 0^{\circ} \\
 p' = 0^{\text{mm}},014 \quad | \quad 5^{\text{mm}},79 \quad 12^{\text{mm}},92 \quad 25^{\text{mm}},31.
 \end{array}$$

Le premier nombre est de BARKER ; les autres ont été donnés par REGNAULT.

Nous citerons quelques nombres de STELZNER et NIEDERSCHULTE, pour la pression de vapeur des *sels de mercure* :

Température	HgCl ²	HgBr ²	HgI ²	Hg ² Cl ²
100°	0 ^{mm} ,10	0 ^{mm} ,09	0 ^{mm} ,023	0 ^{mm} ,009
140	1 ^{mm} ,35	1 ^{mm} ,33	0 ^{mm} ,45	0 ^{mm} ,038
180	9 ^{mm} ,80	9 ^{mm} ,80	3 ^{mm} ,51	0,1 ^{mm} 45
220	55 ^{mm} ,5	54 ^{mm} ,1	21 ^{mm} ,1	—

SPERANSKI a déterminé la pression de vapeur d'une série de *solutions solides*, par exemple du naphtol β dans la naphthaline. KUSTER a aussi étudié les solutions solides. Nous reviendrons dans le dernier Chapitre sur ces intéressants travaux.

On peut observer la volatilisation des corps solides à des températures *supérieures* au point de fusion, lorsque le corps se trouve sous une pression très faible et que la vapeur formée est rapidement enlevée, par exemple quand le corps se trouve sous la cloche d'une machine pneumatique constamment en fonction. CARNELLY a montré que la glace se volatilise rapidement dans de telles conditions. Dans ce cas, la phase liquide n'est pas perceptible, car chaque particule de glace fondue se vaporise immédiatement ; mais, au-dessous de 0° également, la glace est entourée de vapeur, dont la pression est parfaitement mesurable ; cette pression est à — 10° encore de 2 millimètres environ.

Les formules générales (14, 15, 16), page 622, que nous avons établies pour le passage d'une substance d'un état à un autre, sont évidemment applicables aussi au cas du passage direct de l'état solide à l'état gazeux. Nous introduirons ici les notations suivantes : ρ sera la chaleur latente de vaporisation du liquide, ρ' la chaleur latente de fusion, σ le volume spécifique de la vapeur saturante au-dessus du liquide, σ' le volume spécifique de la vapeur saturante au-dessus du corps solide, s le volume spécifique du liquide, s' celui du corps solide, p la pression de vapeur au-dessus du liquide, p' au-dessus du corps solide. La chaleur latente de volatilisation du corps solide est évidemment égale à $\rho + \rho'$. En supposant que le liquide puisse être surfondu

(page 613), nous pouvons considérer les pressions p et p' à une même température T . La formule (16) donne, pour la vaporisation du *liquide*,

$$(48) \quad \rho = AT (\sigma - s) \frac{\partial p}{\partial t},$$

pour la volatilisation du *corps solide*,

$$(48, a) \quad \rho + \rho' = AT (\sigma' - s') \frac{\partial p'}{\partial t}.$$

En raison de la petitesse de s et de s' , comparativement à σ et σ' , nous pouvons négliger ces grandeurs, ou du moins poser $s' = s$. On a alors, pour la volatilisation du corps solide,

$$(49) \quad \rho + \rho' = AT (\sigma' - s) \frac{\partial p'}{\partial t}.$$

À la température de fusion T_0 , nous devons avoir $p = p' = p_0$ et $\sigma = \sigma' = \sigma_0$, car à cette température les trois phases coexistent, c'est-à-dire que, dans un espace fermé, on peut avoir en contact mutuel la substance aux états solide, liquide et gazeux, cette dernière appartenant à la fois au corps solide et au liquide; la pression et le volume spécifique de la substance sous forme de vapeur sont respectivement $p = p' = p_0$ et $\sigma = \sigma' = \sigma_0$.

Relativement à la température de fusion T_0 , où les trois phases coexistent et où les pressions p et p' , ainsi que les volumes spécifiques σ et σ' deviennent les mêmes, nous devons faire une remarque très importante. C'est une température parfaitement déterminée, qui ne coïncide pas avec la température de fusion ordinaire, bien qu'elle n'en diffère que très peu. Nous savons que la température de fusion dépend de la pression extérieure. La température de fusion ordinaire se rapporte à la pression normale de 760^{mm}; la température de fusion T_0 , où coexistent l'une à côté de l'autre les trois phases se rapporte, au contraire à la pression spéciale p_0 , qui est la même pour la vapeur au-dessus du liquide et pour la vapeur au-dessus du corps solide. Il s'ensuit évidemment que pour la glace et l'eau par exemple, la température T_0 , point de fusion sous la pression $p_0 = 4^{\text{mm}},6$, est un peu au-dessus de 0°. Pour d'autres corps, T_0 est en général un peu plus bas que le point de fusion tabulaire, qui se rapporte à la pression de 760^{mm}. On voit, par ce qui précède, que les trois phases ne peuvent coexister (dans un espace fermé et en l'absence d'autres corps qui pourraient diminuer le nombre des phases) qu'à une température déterminée T_0 et sous une pression déterminée p_0 , c'est-à-dire qu'il n'y a pour elles qu'un état possible, représenté par un point unique par rapport aux axes de coordonnées p et t . C'est le célèbre *point triple*, sur lequel nous reviendrons en détail dans le dernier Chapitre.

Tout ce qui a été dit jusqu'ici repose sur l'hypothèse qu'à d'autres températures que T_0 , les pressions p et p' sont différentes.

REGNAULT n'a pu, dans ses mesures, observer de différence entre les pressions de vapeur au-dessus de la glace et au-dessus de l'eau surfondue, aux mêmes températures; il a trouvé également $p = p'$ pour la benzine et le bro-

mure d'éthyle ; il a supposé par suite que l'on a toujours $p = p'$ à températures égales.

Cependant W. THOMSON (1851) et KIRCHHOFF (1858) ont montré que les courbes $p' = f_1(t)$ et $p = f(t)$ ne peuvent coïncider, car leurs tangentes au point $T = T_0$, $p = p' = p_0$ forment entre elles un certain angle.

Supposons que la courbe AB (fig. 202) représente la tension p de la vapeur saturante au-dessus du liquide, en fonction de la température T ; B est le point triple, c'est-à-dire le point de fusion sous la pression p_0 de la vapeur qui appartient en même temps à la phase solide et à la phase liquide. La branche BC donne la tension p de la vapeur saturante au-dessus du liquide surfondu ; la branche BD, la tension de vapeur p' au-dessus du corps solide. Il faut montrer que l'on a $p' < p$, c'est-à-dire que la courbe BD se trouve au-dessous de la courbe BC. Il nous suffit à cet effet d'établir que l'on a au point B

$$\frac{\partial p'}{\partial t} < \frac{\partial p}{\partial t},$$

autrement dit qu'en B, la tangente à BC fait avec l'axe OT un angle plus petit que la tangente à BD. Nous avons au point B, pour $T = T_0$, $\sigma = \sigma' = \sigma_0$;

(48) et (49) donnent par suite, en introduisant $E = \frac{1}{A}$,

$$(50) \quad \frac{\partial p'}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\sigma' E}{T_0 (\sigma_0 - 1)};$$

nous voyons que, le second membre étant positif, $\frac{\partial p'}{\partial t} > \frac{\partial p}{\partial t}$, et que l'on a par conséquent $p' < p$. La formule (50) permet de calculer la différence $\frac{\partial p'}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t}$, c'est-à-dire la différence des accroissements des pressions p et p' à la température T_0 , ces accroissements étant rapportés à une élévation de température de 1°. Pour la glace et l'eau, on a $\sigma' = 79$, $T = 273$, $\sigma_0 = 205$, $E = 426$; la formule (50) donne par suite

$$\frac{\partial p'}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t} = 0,599 \frac{\text{kilogr.}}{\text{m. q.}}.$$

Si on divise ce nombre par 13,596, on obtient la même différence en millimètres de mercure ; la pression d'un millimètre de mercure sur un mètre carré étant en effet égale à 13^k₅₉₆, la densité du mercure à 0° est 13,596. Nous obtenons de cette manière

$$(50, a) \quad \frac{\partial p'}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t} = 0^{\text{mm}},444;$$

il serait plus exact d'adopter à droite le symbole $\frac{\text{mm.}}{1^{\circ}\text{C.}}$, au lieu de mm.

SIR W. RAMSAY et YOUNG (1884 et 1887, le premier travail a été critiqué par HELMHOLTZ), FISCHER (1886), JUHLIN, FÉRCHÉ (1891), MARVIN, THIESEN et SCHEEL (1903) ont étudié les pressions de vapeur p et p' pour l'eau et la benzine, au-dessus de la substance liquide et au-dessus de la substance solide; ils ont trouvé que p et p' diffèrent effectivement l'un de l'autre, mais qu'ils deviennent égaux pour l'eau et la glace à 0° , et pour la benzine à $5^\circ.3$. Nous indiquons ci-dessous les valeurs numériques de JUHLIN pour l'eau et la glace :

t	p au-dessus de l'eau	p' au-dessus de la glace	
		observé	calculé
0°	$4^{\text{mm}},6$	$4^{\text{mm}},6$	—
— 2	$3^{\text{mm}},995$	$3^{\text{mm}},916$	$3^{\text{mm}},918$
— 4	$3^{\text{mm}},450$	$3^{\text{mm}},321$	$3^{\text{mm}},318$
— 6	$2^{\text{mm}},973$	$2^{\text{mm}},808$	$2^{\text{mm}},804$
— 8	$2^{\text{mm}},558$	$2^{\text{mm}},374$	$2^{\text{mm}},366$
— 10	$2^{\text{mm}},191$	$1^{\text{mm}},997$	$1^{\text{mm}},993$

THIESEN et SCHEEL (1900) ont donné comme valeur la plus probable de la pression p_0 à 0° :

$$(50, b) \quad p_0 = 4^{\text{mm}},579.$$

KOLAČEK et WULLNER ont établi une formule pour le rapport $\frac{p}{p'}$, en partant de la formule de HERTZ, dont nous parlerons dans le Chapitre suivant. La formule de KOLAČEK est

$$(51) \quad \log \frac{p}{p'} = a \log \frac{T_0}{T} + b \frac{T_0 - T}{T},$$

où a et b sont des constantes, qui dépendent des propriétés de la substance. Pour l'eau et la glace, on a $a = 4,5342$, $b = -1,8765$; c'est à l'aide de ces valeurs qu'ont été obtenus les nombres de la dernière colonne, qui, comme on le voit, concordent d'une manière remarquable avec les nombres observés.

JUHLIN et MARVIN ont mesuré la pression de vapeur p' au-dessus de la *glace* jusqu'à -50° . SCHEEL a donné, comme valeurs moyennes de ces mesures, en les rapportant au nombre (50, b) à 0° :

$$\begin{array}{ccccccc} t = & 0^\circ & -10^\circ & -20^\circ & -30^\circ & -40^\circ & -50^\circ \\ p' = & 4^{\text{mm}},579 & 1^{\text{mm}},974 & 0^{\text{mm}},787 & 0^{\text{mm}},292 & 0^{\text{mm}},104 & 0^{\text{mm}},034. \end{array}$$

THIESEN (1899) a établi pour p et p' deux formules; au-dessus de la *glace* :

$$(51, a) \quad Lg \frac{p}{p_0} = C \frac{t}{T},$$

et au-dessus de l'eau :

$$(51, b) \quad \text{Lg } \frac{p}{p_0} = \frac{t}{T} (a - bt + ct^2);$$

p_0 est la pression de vapeur à 0° , t la température calculée du point de congélation, $T = t + 273$ la température absolue, C , a , b et c des constantes; Lg désigne le logarithme de BRIGGS. On doit prendre pour p_0 la valeur (50, b). SCHEEL (1903) a montré que les formules de THIESEN s'accordent bien avec les observations. Dans un travail ultérieur (1905), SCHEEL a employé d'autres formules, qui résultent de celle donnée par HERTZ, savoir

$$(51, c) \quad \begin{cases} \text{Lgp} = 23,58652 - 5 \text{LgT} - \frac{2933,45}{T}, \\ \text{Lgp}' = 11,4796 - 0,4 \text{LgT} - \frac{2687,4}{T}. \end{cases}$$

Ces formules s'accordent également très bien avec les observations. Une étude très précise a ensuite été publiée par SCHEEL et HEUSE (1909); ils ont trouvé pour p_0 la valeur $4^{\text{mm}},5788$, qui concorde parfaitement avec (50, b), et ils ont en outre mesuré p jusqu'à $-15,3$ et p' jusqu'à $-67,9$. Nous indiquerons quelques-uns de leurs chiffres : pour l'eau

$$\begin{array}{ccccccccc} t = & 0^\circ & & -5^\circ & & -10^\circ & & -15^\circ & & -16^\circ \\ p = & 4^{\text{mm}},579 & & 3^{\text{mm}},171 & & 2^{\text{mm}},160 & & 1^{\text{mm}},445 & & 1^{\text{mm}},331, \end{array}$$

et pour la glace

$$\begin{array}{ccccccccccc} t = & 0^\circ & & -10^\circ & & -20^\circ & & -30^\circ & & -40^\circ & & -50^\circ & & -60^\circ & & -68^\circ \\ p' = & 4^{\text{mm}},579 & & 1^{\text{mm}},963 & & 0^{\text{mm}},784 & & 0^{\text{mm}},288 & & 0^{\text{mm}},096 & & 0^{\text{mm}},0296 & & 0^{\text{mm}},0073 & & 0^{\text{mm}},0008. \end{array}$$

On obtient au moyen de ces nombres, pour la différence (50, a), environ $0^{\text{mm}},041$.

THIESEN (1909) a montré que les résultats de SCHEEL et HEUSE peuvent très bien aussi se représenter par la formule

$$(51, d) \quad \text{Lg } \frac{p'}{p_0} = 8,891 \frac{t}{252 + t}$$

ou par la formule

$$(51, e) \quad \text{Lg } \frac{p'}{p_0} = 9,632 (1 - 1,00035 t) \frac{t}{T};$$

ces deux formules sont analogues à (51, a).

Enfin NERNST (1909) a également mesuré la grandeur p' ; de ses résultats, trois nombres ont jusqu'à présent été seuls publiés, savoir :

$$\begin{array}{ccccccc} t = & -30^\circ & & -40^\circ & & -50^\circ \\ p' = & 0^{\text{mm}},291 & & 0^{\text{mm}},0962 & & 0^{\text{mm}},301. \end{array}$$

La concordance avec les nombres ci-dessus indiqués de SCHEEL et HEUSE est remarquable. NERNST a donné la formule générale

$$(51, f) \quad L_{gp'} = -\frac{2611,7}{T} + 1,75 LgT - 0,00210T + 6,5343.$$

Comme p et p' tendent vers zéro, quand la température s'abaisse, il doit y avoir une température pour laquelle la *différence* $p - p'$ devient *maximum*. THIESEN a montré que, pour l'eau et la glace, ce maximum a lieu pour $t = -11^{\circ},7$; à cette température, on a $p = 1,873$ $p' = 1,672$, et par suite le *maximum* de $p - p' = 0^{\text{mm}},201$. SCHEEL et HEUSE (1909) ont trouvé que le maximum de $p - p'$ a lieu à $-11^{\circ},7$ et est égal à $0^{\text{mm}},2$.

Les recherches de FERCHÉ ont donné, pour la *benzine* à $t_0 = 5^{\circ},6$, la pression commune $p_0 = p = p' = 35^{\text{mm}},5$ et en outre

$$\frac{\partial p'}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t} = 0^{\text{mm}},523,$$

pour $t = 5^{\circ},6$, tandis que l'on obtient $0^{\text{mm}},541$ par la formule (50).

Le point triple de l'*acide carbonique* se trouve à $-56^{\circ},24$, sous une pression de $5^{\text{atm}},1$; à la pression d'une atmosphère et au-dessous, l'*acide carbonique* solide seul peut exister. DU BOIS et WILLS (1899) ont trouvé les tensions de vapeur p' suivantes pour l'*acide carbonique solide* :

$$\begin{array}{cccccccc} t = & -77^{\circ} & -79^{\circ},2 & -81^{\circ},5 & -85^{\circ} & -95^{\circ} & -102^{\circ} & -112^{\circ} & -124^{\circ} \\ p' = & 885^{\text{mm}} & 760^{\text{mm}} & 638^{\text{mm}} & 510^{\text{mm}} & 225^{\text{mm}} & 116^{\text{mm}} & 40^{\text{mm}} & 5^{\text{mm}}. \end{array}$$

KUENEN et ROBSON ont obtenu les valeurs suivantes (*mètres de mercure*) :

$$\begin{array}{cccccc} t = & -60^{\circ} & -65^{\circ} & -70^{\circ} & -75^{\circ} & -78^{\circ},32. \\ p' = & 3,02 & 2,11 & 1,43 & 0,97 & 0,76 (1^{\text{atm}}). \end{array}$$

ZELENY et R. H. SMITH (1906) ont également mesuré p' au-dessus de l'*acide carbonique solide et liquide*, la température variant dans CO_2 liquide entre -7° et $-65^{\circ},5$, dans CO_2 solide entre $-56^{\circ},4$ et -134° ; ils se sont servis pour les mesures d'un thermocélément Ni — Fe. Ils ont trouvé le point triple à $-56^{\circ},4$ et sous la pression de $5^{\text{atm}},11$. Nous donnons quelques uns de leurs résultats :

t	p' atm.	t	p' mm.
$-56^{\circ},4$	5,11	-80°	657
-60	3,92	-85	435
-65	2,78	-90	288
-70	1,88	-100	119
-75	1,283	-110	43
$-78,2$	1	-120	14
		-130	2,5
		-134	1,0

Dans un autre travail, I. et A. ZELENY (1906) ont mesuré la pression de vapeur au-dessus de CO_2 solide et au-dessus de mélanges de ce dernier avec l'alcool et l'éther, entre -77° et $-116^\circ,7$. Ils ont trouvé pour ces trois substances les mêmes pressions de vapeur entre 840^{mm} et 20^{mm} . Enfin, NERNST (1908) a pareillement mesuré p' pour l'acide carbonique solide; il a obtenu les valeurs suivantes :

$$\begin{array}{cccccc} t = & -138^\circ & -142^\circ & -146^\circ & -150^\circ & -154^\circ \\ p' = & 0^{\text{mm}},600 & 0^{\text{mm}},278 & 0^{\text{mm}},123 & 0^{\text{mm}},050 & 0^{\text{mm}},024. \end{array}$$

FALCK (1908) a montré que les résultats de ZELENY et R. H. SMITH et ceux de NERNST s'accordent très bien avec la formule de NERNST (Chap. XII). Cette formule s'écrit, pour l'acide carbonique liquide,

$$\text{Lgp} = -\frac{4970}{4,571}T + 1,75 \text{Lg}T - \frac{0,03239}{4,571}T + 3,17,$$

et, pour l'acide carbonique solide,

$$\text{Lgp}' = -\frac{6000}{4,571}T + 1,75 \text{Lg}T - \frac{0,009983}{4,571}T + 3,17.$$

Les nombres 4,571 et 1,74 sont indépendants de la substance.

SPEKANSKI a mesuré la pression de vapeur au-dessus de la naphthaline solide et de la naphthaline liquide: il a trouvé, à la température de $79^\circ,9$ du point triple

$$\frac{\partial p'}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t} = 0^{\text{mm}},133,$$

tandis que la formule (50) donne $0^{\text{mm}},118$.

8. Dissociation. — Nous avons considéré en détail à la page 584 le cas où un gaz se dissocie en deux ou plusieurs gaz. Nous ne pouvons nous arrêter ici sur tous les cas possibles de dissociation; on en trouvera l'exposé dans les ouvrages de DUHEM, PASSALSKI, NERNST et d'autres encore, et nous nous bornerons à envisager la dissociation d'un corps solide, qui se décompose en un autre corps solide et en un gaz. Tel est l'exemple classique de la décomposition de CaCO_3 en CaO et CO_2 , qui a été d'abord étudié par G. AIMÉ (1837), ensuite par DEBRAY (1867), et tout particulièrement par LE CHATELIER (1886). On constate que la pression p de l'acide carbonique est une fonction bien définie de la température t . Lorsqu'on chauffe CaCO_3 jusqu'à une certaine température t , on obtient une pression déterminée de CO_2 ; quand on chauffe, jusqu'à la même température t , CaO entouré d'acide carbonique, ce dernier est absorbé jusqu'à ce que la pression devienne égale à p . Les formules générales (14), (15) et (16), page 622, sont aussi applicables à ce passage d'un état dans un autre, de sorte que nous avons

$$(52) \quad p = AT(\tau - s) \frac{\partial p}{\partial t},$$

où ρ désigne la chaleur latente de dissociation (rapportée à une molécule-gramme de substance), σ et s les volumes spécifiques respectifs d'une molécule-gramme du gaz et de la substance solide, $\sigma - s$ étant l'augmentation du volume total dans la dissociation d'une molécule-gramme de la substance considérée. La formule (52) a été établie pour la première fois par HORSTMANN. Il est intéressant de la déduire de la théorie du potentiel thermodynamique, de même que nous avons établi, pages 624 et 625, la formule correspondante pour la fusion. Nous nous servirons des notations introduites à la page 585. Soient n_1 , n_2 et n_3 les nombres respectifs de molécules-grammes des trois substances, CaCO_3 , CaO et CO_2 par exemple; φ_1 , φ_2 , φ_3 les potentiels d'une molécule-gramme de chacune d'elles, de sorte que le potentiel Φ du système est

$$(53) \quad \Phi = n_1\varphi_1 + n_2\varphi_2 + n_3\varphi_3.$$

La condition d'équilibre du système est $d\Phi = 0$, c'est-à-dire

$$\varphi_1 dn_1 + \varphi_2 dn_2 + \varphi_3 dn_3 = 0.$$

Les nombres dn_1 , dn_2 , dn_3 doivent être proportionnels aux nombres ν_1 , ν_2 , ν_3 , qui indiquent combien de molécules de chacune des substances se forment dans la dissociation (page 587); dans le cas $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$, par exemple, nous avons, $\nu_1 = -1$, $\nu_2 = 1$, $\nu_3 = 1$; d'une manière générale

$$\nu_1\varphi_1 + \nu_2\varphi_2 + \nu_3\varphi_3 = 0.$$

Lorsque p et t varient infiniment peu, cette somme doit rester égale à 0, ce qui donne

$$\left(\nu_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial p} + \nu_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial p} + \nu_3 \frac{\partial \varphi_3}{\partial p} \right) dp + \left(\nu_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} + \nu_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial t} + \nu_3 \frac{\partial \varphi_3}{\partial t} \right) dt = 0;$$

mais on a $\frac{\partial \varphi_i}{\partial p} = \Delta v_i$ et $\frac{\partial \varphi_i}{\partial t} = -s_i$, où v_i désigne le volume, s_i l'entropie d'une molécule-gramme de substance, voir (74), page 524. On a donc

$$A(\nu_1 v_1 + \nu_2 v_2 + \nu_3 v_3) dp - (\nu_1 s_1 + \nu_2 s_2 + \nu_3 s_3) dt = 0;$$

or, $\nu_1 v_1 + \nu_2 v_2 + \nu_3 v_3$ est égal à la variation $\sigma - s$ du volume, dans la dissociation d'une molécule-gramme; $\nu_1 s_1 + \nu_2 s_2 + \nu_3 s_3$ est égal à la variation de l'entropie du système, dans les mêmes conditions; la variation de l'entropie est égale à la chaleur absorbée ρ , divisée par la température absolue T ; nous obtenons ainsi l'équation

$$A(\sigma - s) dp = \frac{\rho}{T} dt,$$

qui est identique à (42).

BIBLIOGRAPHIE

1. -- Vaporisation et liquéfaction.

- DALTON. — *Gilb. Ann.*, **15**, 1803.
LAVAL. — *Mém. de la Soc. des Sc. phys. et natur. de Bordeaux*, (2), **5**, p. 107, 1882 ;
Journ. de phys., (2), **1**, p. 560, 1882.
STEFAN. — *Wien. Ber.*, **68**, p. 385, 1873 ; **83** p. 943, 1881.
PALICH. — *Wien. Ber.*, **106**, p. 384, 1897.
WINKELMANN. — *W. A.*, **35**, p. 401, 1888.
SRESNEWSKI. — *Journ. de la Soc. russe phys.-chim.*, **14**, pp. 420, 483, 1882 ; **15**, p. 1.
1883.
P. VAILLANT. — *C. R.*, **150**, p. 1048, 1910.

2. — Ebullition.

- PAPIN. — *A new digester*, London, 1681 et 1687 ; *La manière d'amollir les os*, Amsterdam, 1681 et 1685.
BUNSEN. — *Pogg. Ann.*, **72**, p. 159, 1847.
MAINE. — *Chem. News*, **75**, p. 59, 1877.
PAWLEWSKI. — *Chem. Ber.*, **14**, p. 88, 1881.
HANDL et PRIBRAM. — *Wien. Ber.*, **76**, 1877.
CARNELLEY et WILLIAMS. — *Journ. Chem. Soc.*, 1878, p. 281 ; 1879, p. 1 ; 1880, p. 1.
JONES. — *Chem. News*, **37**, p. 88, 1878.
KAHLBAUM. — *Chem. Ber.*, **29**, p. 71, 1896.
BECKMANN. — *Ztschr. f. Phys. Chem.*, **40**, p. 129, 1902 ; **44**, p. 164, 1903 ; **63**,
p. 177, 1908 ; *Verh. d. d. Phys. Ges.*, **9**, p. 550, 1907.
RUPP. — *Ztschr. f. Phys. Chem.*, **53**, p. 693, 1905.
GAY-LUSSAC. — *Ann. de Chimie par GUYTON DE MORVEAU*, 82 ; *Ann. de chim. et phys.*,
(2), **7**, 1818.
ACHARD. — *Nouv. Mém. de l'Acad. R. de Berlin*, 1785, p. 2 ; *Ann. de chim. et phys.*,
(1), **10**, p. 49, 1791.
MUNKKE. — *Gilb. Ann.*, **57**, 1817.
RUDBERG. — *Pogg. Ann.*, **40**, pp. 39, 562, 1837.
MARCET. — *Pogg. Ann.*, **57**, p. 218, 1842 ; *Bibliothèque universelle*, **38**, p. 388, 1842.
DE LUC. — *Recherches sur les modifications de l'atmosphère*, Genève, 1772, 2^e éd., **4**,
p. 209 ; *Introduction à la Physique terrestre par les Fluides expansibles*, Paris, 1803,
p. 93.
DONNY. — *Ann. de chim. et phys.*, (3), **16**, p. 167, 1844.
DEFOUR. — *Ann. de chim. et phys.*, (3), **68**, p. 370, 1863 ; *Arch. sc. phys.*, **12**, p. 210,
1861.
GERNEZ. — *Ann. de chim. et phys.*, (5), **4**, p. 335, 1875.
KREBS. — *Pogg. Ann.*, **133**, p. 673, 1868 ; **136**, p. 144, 1869 ; **138**, p. 439, 1869.
GROVE. — *Cosmos*, **22**, p. 698, 1863.
TOMLINSON. — *Proc. R. Soc.*, **17**, p. 240, 1868-1869 ; *Phil. Mag.*, (4), **37**, p. 161.
1869 ; **38**, p. 204, 1869.

- RAMSAY et YOUNG. — *Phil. Mag.*, (5), **20**, p. 215, 1885; **21**, pp. 33, 135, 1886, **22**, p. 32, 1886; *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **1**, p. 249, 1887.
- DUHRING. — *Ztschr. f. Phys. Chemie*, **13**, p. 492, 1895; **65**, p. 338, 1909.
- JOHNSTON. — *Ztschr. f. Phys. Chemie*, **62**, p. 330, 1908.
- EVERETT. — *Phil. Mag.*, (6), **4**, p. 335, 1902.
- MARKWALD. — *Beziehungen zwischen Siedepunkt und chem. Konstitution*, Berlin, 1888.
- CRAFTS. — *Chem. Ber.*, **29**, p. 709, 1887.
- KOPP. — *Lieb. Ann.*, **41**, p. 86, 1842; **50**, p. 142, 1844; **96**, p. 1, 1851.
- WANKLYN. — *Lieb. Ann.*, **137**, p. 83, 1863.
- SCHORLEMMER. — *Lieb. Ann.*, **161**, p. 281, 1872.
- LINDEMANN. — *Lieb. Ann.*, **182**, p. 39, 1872.
- ZINKE et FRANCHIMONT. — *Lieb. Ann.*, **164**, p. 341, 1872.
- WINKELMANN. — *W. A.*, **1**, p. 430, 1877.
- LONGINESCU. — *Ann. Scient. Jassy*, **1**, p. 359, 1901.
- RAMAGE. — *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **12**, p. 445, 1904.
- SIDNEY YOUNG. — *Phil. Mag.*, (6), **9**, p. 1, 1905.
- WALDEN. — *Ztschr. f. Phys. Chem.*, **65**, p. 183, 1909.
- SCHULLER. — *Ztschr. f. Anorgan. Chem.*, **37**, p. 69, 1903.
- KAHLBAUM. — *Phys. Zeitschr.*, **1**, pp. 62, 67, 1899; **3**, p. 32, 1901.
- KAHLBAUM, RUTH et SIEDLER. — *Ztschr. f. Anorgan. Chem.*, **29**, p. 177, 1902.
- KRAFT et BERGFELD. — *Chem. Ber.*, **38**, p. 254, 1905.
- MOISSAN. — *C. R.*, **141**, pp. 833, 977, 1905; **142**, pp. 189, 425, 673, 1906; **144**, p. 16, 1907; *Ann. de chim. et phys.*, (8), **8**, p. 145, 1906.
- FERY. — *Ann. de chim. et phys.*, (7), **28**, p. 428, 1903.
- GREENWOOD. — *Proc. R. Soc.*, **82**, p. 396, 1909.

3. — Etat sphéroïdal.

- ELLER. — *Histoire de l'Académie de Berlin*, 1746, p. 42.
- LEIDENFROST. — *De aquae communis non nullis qualitatibus*, Duisburg, 1756.
- RUMFORD. — *Gilb. Ann.*, **17**, p. 33, 1804.
- DÖBEREINER. — *Gilb. Ann.*, **72**, p. 211, 1822.
- POUILLET. — *Ann. de chim. et phys.*, (2), **35**, p. 5, 1827; *Pogg. Ann.*, **11**, p. 447, 1827.
- PERKINS. — *Ann. de chim. et phys.*, (2), **36**, p. 435, 1827; *Pogg. Ann.*, **12**, p. 316, 1828.
- MÜNKE. — *Pogg. Ann.*, **13**, p. 232, 1828.
- BEUF. — *Pogg. Ann.*, **25**, p. 591, 1832; *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, **77**, p. 1, 1851; *Phil. Mag.*, (4), **10**, 350, 1855.
- BAUDRIMONT. — *Ann. de chim. et phys.*, (2), **61**, p. 319, 1836.
- PERSON. — *C. R.*, **15**, p. 492, 1842; **31**, p. 899, 1850; **32**, p. 762, 1851.
- ARMSTRONG. — *Phil. Mag.*, (3), **27**, p. 257, 1845.
- BOUIGNY. — *C. R.*, **10**, p. 397, 1840; **22**, p. 300, 1851; **52**, p. 91, 1861; **53**, p. 1062, 1861; *Études sur les corps à l'état sphéroïdal*, 3^e éd., Paris, 1857; *Ann. de chim. et phys.*, (3), **9**, p. 350, 1843; **11**, p. 16, 1844; **27**, p. 54, 1849; **28**, p. 178, 1850.
- CHURCH. — *Phil. Mag.*, (4), **7**, p. 275, 1854.
- POGGENDORFF. — *Pogg. Ann.*, **22**, p. 538, 1841.
- TYNDALL. — *Phil. Mag.*, (4), **10**, p. 353, 1855.
- MARIGNAC. — *Arch. sc. phys.*, **9**, p. 72, 1860.
- DE LUGA. — *C. R.*, **51**, p. 141, 1860; **53**, p. 101, 1861; **55**, p. 245, 1862.

- SUDRE. — *C. R.*, **51**, p. 1092, 1860.
 BERGER. — *Pogg. Ann.*, **119**, p. 594, 1863; **147**, p. 472, 1872.
 COLLEY. — *Pogg. Ann.*, **143**, p. 125, 1871.
 HÉSÉHOUS. — *Journ. de la Soc. russe phys.-chim.*, **8**, p. 310, 1876.
 KRISTENSEN. — *Tidsskrift for Physik og Chemie*, (2), **9**, p. 161, 1888; *Beibl.*, **13**, p. 155, 1889.
 GOSSART. — *Ann. de chim. et phys.*, (7), **4**, p. 391, 1895.
 STARK. — *W. A.*, **65**, p. 306, 1898.

4. — Chaleur latente de vaporisation.

- DIETERICI. — *D. A.*, **6**, p. 869, 1901.
 STEF. MEYER. — *D. A.*, **7**, p. 937, 1902; *Wien. Ber.*, **111**, p. 305, 1902.
 RITIER. — *Wien. Ber.*, **111**, p. 1046, 1902.
 BAKKER. — *Diss.*, **1888**; *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **10**, p. 561, 1892; **12**, p. 671, 1893; **14**, p. 669, 1894; *Journ. de phys.*, (3), **6**, p. 577, 1897; **7**, p. 511, 1898; (4), **1**, p. 112, 1902; *D. A.*, **9**, p. 1128, 1902.
 BLACK. — *Lectures on Chemistry*, **1**, p. 156.
 WATT. — Voir ROBINSON, *Mechanical Philosophy*, **2**, 1803.
 CLÉMENT et DESORMES. — Voir THÉNARD, *Traité de Chimie*, **1**, p. 78, 1819, et REGNAULT. *Mém. de l'Acad.*, **21**, p. 638, 1847.
 RUMFORD. — *Nicholsons Journal*, 1812; *Gilb. Ann.*, **45**, 1813.
 URE. — *Phil. Trans.*, 1818, p. 385.
 SOUTHERN et CRICHTON. — Voir ROBINSON, *Mechanical Philosophy*, **2**, p. 160, 1803.
 DESPRETZ. — *Ann. de chim. et phys.*, (2), **24**, p. 323, 1823.
 BRIX. — *Pogg. Ann.*, **55**, p. 341, 1842.
 ANDREWS. — *Pogg. Ann.*, **75**, p. 501, 1848.
 BERTHELOT. — *C. R.*, **85**, p. 647, 1877; *Journ. de phys.*, (1), **6**, p. 337, 1877.
 KAHLENBERG. — *Journ. phys. Chem.*, **5**, p. 215, 1901; *Beiblätter*, **26**, p. 47, 1902 (renferme un dessin du nouvel appareil).
 J.-C. BROWN. — *Journ. chem. Soc.*, **83**, p. 987, 1903.
 A.-C. SMITH. — *Edinb. Proc.*, **24**, p. 450, 1903; *Phys. Rev.*, **25**, p. 145, 1907.
 WIRTZ. — *W. A.*, **40**, p. 438, 1890.
 REGNAULT. — (Eau). *Relation des expériences*, **1**, p. 635; *Mém. de l'Acad.*, **21**, 1847.
 HERWIG. — *Pogg. Ann.*, **137**, pp. 19, 592, 1869.
 WINKELMANN. — *W. A.*, **9**, pp. 208, 358, 1880.
 AMES. — *Rapp. prés. au Congrès internat. de Phys.*, **1**, p. 208, 1900.
 HENNING. — *Annal. d. Phys.*, (4), **21**, p. 849, 1906; **29**, p. 441, 1909.
 STARKWEATHER. — *Amer. Journ. of Science*, (4), **7**, p. 13, 1899.
 FUCHS. — *Diss.*, Erlangen, 1894; *Beibl.*, **19**, p. 559, 1895.
 SVENSSON. — *Öfv. Kgl. Vet. Akad. Foerh. Stockholm*, **52**, p. 535, 1895.
 WULLNER. — *Lehrbuch der Experimentalphysik*, **2**, p. 773, Leipzig, 1896, 5^e éd.
 DIETERICI. — *W. A.*, **37**, p. 494, 1889; *Annal. d. Phys.*, (4), **16**, p. 593, 1905.
 LOUGUINE. — *Ann. de chim. et phys.*, (7), **7**, p. 251, 1896; **13**, p. 289, 1898; *Instr.*, **16**, p. 129, 1896.
 HARKER. — *Mem. and Proceed. Manchester Phil. Soc.*, **10**, p. 38, 1896; *Beibl.*, **20**, p. 524, 1896.
 GRIFFITHS. — *Proc. R. Soc.*, **57**, p. 212, 1895; **71**, p. 479, 1897; *Phil. Trans.*, **186**, p. 261, 1895.
 BUCHWALDT. — *D. Kgl. Danske Vidensk. naturv. og math. Afd.*, (6), **8**, p. 103, 1896; *Beibl.*, **22**, p. 23, 1898.

- SCHIFF. — *Lieb. Ann.*, **234**, pp. 300, 338, 1886.
- PERSON. — *C. R.*, **17**, p. 195, 1843.
- RAMSAY — *Phil. Mag.*, (5), **41**, p. 38, 1896.
- RAMSAY et MISS MARSHALL. — *Report. Brit. Ass Ipswich*, 1895, p. 628; *Phil. Mag.*, (5), **41**, p. 38, 1896.
- GRIFFITHS et MISS MARSHALL — (Benzine). *Phil. Mag.*, **41**, p. 1, 1896.
- MISS MARSHALL. — *Phil. Mag.*, (5), **43**, p. 27, 1897; *C. R.*, **122**, p. 1333, 1896.
- REGNAULT. — (Autres liquides que l'eau). *Rel. des expér.*, **2**, p. 97.
- BERTHELOT. — *C. R.*, **82**, p. 118, 1876; **85**, p. 646, 1877; **88**, p. 52, 1879; **89**, p. 119, 1879; **90**, p. 1510, 1880; **93**, p. 118, 1881; *Ann. de chim. et phys.*, (5), **6**, p. 145, 1875; **12**, p. 529, 1877.
- JAHN. — *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **11**, p. 787, 1893.
- LIEBETANZ. — *Dissert.*, Breslau, 1892; *Beibl.*, **17**, p. 551, 1893.
- NEESEN. — *W. A.*, **39**, p. 131, 1896.
- REGNAULT — (Gaz liquéfiés). *Ann. de chim. et phys.*, (4), **24**, p. 375, 1871; *Expériences*, **3**, p. 925, 1870.
- FAYRE et SILBERMANN. — *Ann. de chim. et phys.*, (3), **37**, p. 470, 1853.
- FAYRE. — *Ann. de chim. et phys.*, (5), **1**, p. 209, 1874.
- BEHN. — *D. A.*, **1**, p. 272, 1900.
- MATHIAS et CAILLETET. — *J. de Phys.*, (2), **5**, p. 549, 1886; **6**, p. 414, 1887; *C. R.*, **104**, p. 1567, 1887.
- FENNER et RICHTMYER. — *Phys. Rev.*, **20**, p. 77, 1905.
- SHEARER. — *Phys. Rev.*, **14**, p. 188, 1902; **17**, p. 469, 1904.
- MATHIAS. — *Ann. de chim. et phys.*, (6), **21**, p. 69, 1890.
- DEWAR. — *Proc. R. Soc.*, **76**, p. 325, 1905.
- ALT. — *Annal. de Phys.* (4), **13**, p. 1010, 1904; **19**, p. 739, 1906; *Abhandl. Bayer. Akad.*, **22**, III, p. 529, 1905.
- ESTREICHER. — *Zeitschr. f. kompr. u. fluss. Gase*, **85**, p. 17, 1904; *Krakauer Anzeiger*, 1904, n° 3, p. 183.
- KOURBATOW. — *Journ. de la Soc. russe phys.-chim.*, **34**, p. 659, 1902; *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **43**, p. 104, 1903.
- TEICHNER. — *D. A.*, **13**, p. 611, 1904.
- CHAPPUIS. — *Ann. de chim. et phys.*, (6), **15**, p. 498, 1888; *C. R.*, **104**, p. 897, 1887; **106**, p. 1007, 1888.
- TROCTON. — *Phil. Mag.*, (5), **18**, p. 54, 1884.
- LOUGUINE. — (Règle de TROCTON). *C. R.*, **119**, pp. 601, 645, 1894; **120**, p. 556, 1895.
- DESPRETZ. — *Ann. de chim. et phys.*, **24**, p. 223, 1823.
- URE. — *Phil. Mag.*, **53**, p. 191, 1819.
- PERSON. — *C. R.*, **17**, p. 498, 1843; **23**, p. 524, 1846.
- PICTET. — *Arch. de Genève*, 1876, p. 76.
- PAGLIANI. — *Rendic. R. Acc. dei Lincei*, (5), **3**, p. 69, 1894; *Nuovo Cim.*, (4), **2**, p. 312, 1895; *Beibl.*, **18**, pp. 656, 901, 1894; **20**, p. 360, 1896.
- OSTWALD. — *Lehrb. d. allgem. Chem.*, **1**, p. 335, 1891, 2^e éd.
- LIEBARGER. — *Sill. Journ.*, (3), **49**, p. 380, 1895.
- VAN AUBEL. — *Journ. de phys.*, (3), **5**, p. 70, 1896.
- KOURBATOW. — *J. de la Soc. russe phys.-chim.*, **34**, Part. chim., pp. 250, 659, 766, 1902; **35**, p. 319, 1903; *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **43**, p. 104, 1903.
- BAJSCHINSKI. — *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **43**, p. 369, 1903.
- BROWN. — *Journ. Chem. Soc.*, **83**, p. 987, 1903.

- BAKKER. — *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **18**, p. 519, 1895.
 NERNST. — *Göttinger Nachr.*, 1906, p. 1 ; *Theoret. Physik*, 1906, p. 329.
 BINGHAM. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **28**, p. 723, 1906.
 DE HEEN. — *Annal. de chim. et de phys.*, (6), **5**, p. 83, 1883.
 NADIEJDINE. — *Repert. d. Phys.*, **20**, p. 441, 1884.
 TUMILIRZ. — *Wien. Ber.*, **101**, p. 184, 1892.
 MILLS. — *J. phys. Chem.*, **6**, p. 209, 1902 ; **8**, pp. 338, 593, 1904 ; **9**, p. 402, 1905 ; **10**, p. 1, 1906.
 FINDLAY. — *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **41**, p. 35, 1902.
 FONTAINE. — *Journ. de Phys.*, (3), **6**, p. 16, 1897.
 STEFAN. — *W. A.*, **29**, p. 555, 1886.
 BRANDT. — *Journ. de la Soc. russe phys.-chim.*, **35**, p. 417, 1903 ; *D. A.*, **10**, p. 783, 1903.
 OBACH. — *Phil. Mag.*, (5), **32**, p. 113, 1891.
 HOULLEVIGUE. — *Journ. de Phys.*, (3), **5**, p. 159, 1896.
 WALDEN. — *Zeitschr. f. Phys. Chem.*, **65**, p. 258, 1909.

5. — Application de la Thermodynamique à la vaporisation.

- RAMSAY et YOUNG. — *Phil. Mag.*, **20**, p. 524, 1885 ; *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **1**, p. 237, 1887.
 BOLTZ. — *Journ. de Phys.*, (2), **4**, p. 26, 1885.
 DE HEEN. — *Bull. Acad. Belg.*, (3), **9**, p. 281, 1885.
 MATHIAS. — *C. R.*, **140**, p. 1174, 1905 ; *Journ. de Phys.*, (4), **4**, p. 733, 1905 ; **7**, p. 618, 1908.
 MARCHIS. — *Journ. de Phys.*, (4), **4**, p. 509, 1905.
 DIETERICI. — *Annal. d. Phys.*, (4), **25**, p. 569, 1908.
 YOUNG. — *Ztschr. f. Phys. Chem.*, **29**, p. 193, 1899.
 RICHTER. — *Dissert.*, Rostoch, 1908.
 VOIGT. — *Göttinger Nachr.*, 1896, p. 341 ; 1897, p. 261.

6. — Liquéfaction des gaz.

- SHEARER. — *Phys. Rev.*, **15**, p. 243, 1902 ; renferme, pour l'intervalle entre 1890 et 1902, toute la bibliographie relative à la question des basses températures (*liquéfaction des gaz, mesure des basses températures, phénomènes physiques aux basses températures*).
- HARDIN. — *La liquéfaction des gaz* (traduit en allemand par TRALBE), Stuttgart, 1900.
- WIRENER. — *Geschichte und Theorie der Kälteerzeugung*, Hamburg, 1897, renferme une bibliographie sur la liquéfaction des gaz.
- TRAVERS. — *Experimentelle Untersuchung von Gasen*, trad. allem. de ESTREICHER, Braunschweig, 1905, pp. 190-148.
- OLSZEWSKI. — *Bull. de Cracovie*, 1908, pp. 375-398 (Esquisse historique) ; *Phil. Mag.*, (5), **39**, p. 188, 1895.
- VAN MARUM. — Voir CHAPPUIS et BERGET, *Leçons de Physique générale*, Paris, 1891, **1**, p. 361 ; *Gilberts Annalen*, **1**, p. 145, 1799.
- MONGE et CLOUET. — *Idem*.
- FOURCROY et VAUQUELIN. — *Ann. de chim. et phys.*, (1), **22**, p. 281, 1799.
- GUYTON DE MORVEAU. — *Sur les refroidissements artificiels*, *Bull. Soc. philomat. An XII* ; *Ann. de chim. et phys.*, (1), **29**, pp. 290, 297, 1799.
- NORTHMORE. — *Nicholsons Journ.*, **12**, p. 368, 1805 ; **13**, p. 233, 1806.

- PERKINS. — *Annals of Phil.*, **5**, p. 66.
- COLLADON. — Voir PICTET, *Ann. de chim. et phys.*, (5), **13**, p. 226, 1878.
- MAUGHAM. — *Proc. Brit. Ass.*, 1838, p. 23.
- MITCHELL. — *Sull. Journ.*, **35**, p. 346, 1839.
- FARADAY. — *Phil. Trans.*, 1823, pp. 160, 189; *Ann. de chim. et phys.*, (2), **22**, 1823.
- BLUSSY. — *Ann. de chim. et phys.*, (2), **26**, p. 63, 1824; *Pogg. Ann.*, **1**, p. 237, 1824.
- FARADAY. — *Phil. Trans.*, 1845, p. 155; *Ann. de chim. et phys.*, (3), **15**, 1845.
- KNIETSCH. — *Lieb. Ann.*, **259**, p. 100, 1890.
- THILORIER. — *Ann. de chim. et phys.*, (2), **60**, pp. 427, 432, 1835; *L'Institut*, n° 58, p. 197; **126**, p. 327; **127**, p. 331; *Lieb. Ann.*, **30**, p. 122, 1839.
- NATTERER. — *Pogg. Ann.*, **62**, p. 132, 1844; *Journ. f. prakt. Chem.*, **31**, p. 375, 1844.
- VILLARD et JARRY. — *Journ. de Phys.*, (3), **4**, p. 511, 1895.
- CAILLETET. — *C. R.*, **85**, pp. 851, 1016, 1213, 1270, 1877; **86**, p. 97, 1878; **94**, p. 1224, 1882; **98**, p. 1565, 1884; **99**, p. 213, 1884; *Ann. de chim. et phys.*, (5), **15**, p. 138, 1878; *Journ. de Phys.*, (2), **4**, p. 293, 1885; *Arch. Sc. phys.*, **66**, p. 16, 1878.
- PICTET. — *C. R.*, **85**, pp. 1214, 1220; **86**, p. 106, 1878; *Arch. Sc. phys.*, (2), **61**, p. 16, 1878; (3), **13**, p. 212, 1885; *Ann. de chim. et phys.*, (5), **13**, 1878.
- OGIER. — *C. R.*, **88**, p. 236, 1879.
- LOS VAY. — *Bull. Soc. chim.*, **37**, p. 299, 1882; *Chem. Ber.*, **15**, p. 1186, 1882.
- ANDELL. — *Proc. R. Soc.*, **29**, p. 209, 1879; **34**, p. 113, 1882; *Chem. News*, **41**, p. 75, 1880.
- HAUTEFECILLE et CHAPPUIS. — *C. R.*, **94**, p. 1249, 1890.
- ALTSCHUL. — *Zeitschr. f. Kälteindustrie*, **2**, p. 201, 1895.
- BLUMCKE. — *W. A.*, **34**, p. 10, 1888.
- WROBLEWSKI et OLSZEWSKI. — *W. A.*, **20**, p. 243, 1883; *Journ. de Phys.*, (2), **2**, p. 485, 1883; *C. R.*, **96**, pp. 1140, 1225, 1883.
- WROBLEWSKI. — *W. A.*, **20**, p. 860, 1883; **25**, p. 371, 1885; **26**, p. 134, 1885; *Wien. Ber.*, **97**, p. 1321, 1885; *C. R.*, **97**, pp. 166, 308, 1553, 1883; **98**, pp. 304, 982, 1884; **99**, p. 136, 1884; *Wien. Ber.*, **91**, p. 667, 1885; **97**, p. 1321, 1888; *Repert. d. Physik*, **20**, p. 443, 1884; **25**, pp. 265, 329, 1889 (publié après la mort de l'auteur).
- OLSZEWSKI. — *W. A.*, **31**, p. 58, 1883; **37**, p. 337, 1889; **56**, p. 133, 1895; *Phil. Mag.*, (5), **39**, p. 188, 1895; *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **16**, p. 380, 1895; *C. R.*, **98**, pp. 365, 914, 1884; **99**, pp. 133, 184, 706, 1884; **100**, pp. 350, 940, 1885; **101**, p. 238, 1885; *Wien. Ber.*, **94**, p. 209, 1886; **95**, p. 253, 1887; *Bull. de Cracovie*, 1889, p. 27; 1890, pp. 57, 176; 1891, pp. 44, 181, 192; 1895, p. 192; 1896, p. 297; 1902, p. 616.
- NATANSON. — *Bull. Acad. Cracovie*, 1895, pp. 93, 130; *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **17**, 1895; *Beibl.*, **19**, p. 619, 1895.
- OLSZEWSKI. — (Ébullition et temp. crit. de H²). *W. A.*, **56**, p. 133, 1895; *Phil. Mag.*, (5), **40**, p. 202, 1895; *Bull. de Cracovie*, 1891, p. 192; 1895, p. 192; 1902, p. 619; *Ann. de chim. et phys.*, (8), **8**, p. 193, 1906.
- OLSZEWSKI. — (Argon). *Phil. Trans.*, London, **186**, p. 253, 1895; *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **16**, p. 380, 1895.
- MOISSAN et DEWAR. — *C. R.*, **124**, p. 1202, 1897; **125**, p. 505, 1897; **136**, p. 785, 1903.
- MOISSAN et CHAVANNE. — *C. R.*, **140**, p. 407, 1905.

- OLSEWSEKI — (Hélium). *B. A.*, **59**, p. 184, 1896; *Bull. de Cracovie*, 1896, p. 297; 1905, p. 408; *Annal. d. Phys.* (4), **17**, p. 994, 1905; *Ann. de chim. et phys.*, (8), **8**, p. 139, 1906.
- DEWAR. — *Phil. Mag.*, (5), **18**, p. 210, 1884; **34**, pp. 205, 326, 1892; **36**, p. 328, 1893.
- DEWAR — (Hydrogène et Hélium). *C. R.*, **126**, p. 1408, 1898; *Proc. R. Soc.*, **63**, p. 256, 1898; *Proc. Chem. Soc.*, 1898, p. 146; *Nature*, (en angl.), **58**, p. 56, 1898.
- LINDE. — *Zeitschr. f. Kalleindustrie*, 1894, p. 15; 1897, p. 23; *W. A.*, **57**, p. 328, 1896.
- BRADLEY et HALE. — *Phys. Rev.*, **19**, p. 387, 1904.
- RÖZIC. — *Wien. Ber.*, **115**, p. 1559, 1906.
- SCHROETER. — *Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ingen.*, **39**, p. 1157, 1895.
- D'ARSONVAL. — *C. R.*, **126**, p. 1863, 1898 (Description du petit appareil de LINDE).
- ESTREICHER. — *Phil. Mag.*, (5), **40**, p. 454, 1895; *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **20**, p. 609, 1896.
- KAMERLINGH ONNES. — Nombreux mémoires dans les *Communicat. from the phys. Labor. of the Univers. of Leiden*, de 1899 jusqu'à 1910; *Zeitschr. f. komprim. und flüssige Gase*, **1**, p. 169, 1898; voir aussi MAIHUS, *Revue génér. des Sciences*, **7**, p. 381, 1896.
- KAMERLINGH ONNES. — (Hélium). *C. R.*, **147**, p. 421, 1908; *Versl. K. Ak. von Wetenschappen te Amsterdam*, **16**, p. 495, 1907; pp. 815, 819, 1908; *Communicat. from the phys. labor. of the Univers. of Leiden*, n° 102, a et c, 105. La description détaillée de l'appareil servant à la liquéfaction de l'hélium se trouve dans *Versl. K. Ak. von Wetenschappen*, **17**, p. 163, 1908; *Proceed. of the section of Sciences*, **11**, I, p. 168, Décembre 1908; *Communicat.* n° 108.
- BALY. — *Phil. Mag.*, (5), **49**, p. 517, 1900.
- INGLIS. — *Phil. Mag.*, (6), **11**, p. 640, 1906.
- BUCKINGHAM. — *Bull. Bur. of Standards*, **6**, n° 1, 1909; *Reprint.*, n° 123.
- GROUSINOFF. — *Journ. de la Soc. russe phys.-chim.*, 1900, p. 107.
- FISCHER et ALT. — *D. A.*, **9**, p. 1149, 1902; *Münch. Ber.*, 1902, pp. 113, 209.
- TROOST. — *C. R.* **126**, p. 1751, 1898.
- LUDENBURG et KRÜGEL. — *Chem. Ber.*, **32**, p. 46, 1899.
- GOLDHAMMER. — *Boltzmann Jubelbd.*, p. 410, 1904; *Comptes rendus de la Soc. phys.-math. de Kazan*, (2), **14**, p. 99, 1904.
- CAUBET. — *C. R.*, **130**, p. 167, 1900; **131**, p. 108, 1900; *Liquéfaction des mélanges gazeux*, Paris, 1901; *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **40**, pp. 257-368, 1902; **49**, p. 101, 1904.
- KÄINEN. — *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **41**, p. 43, 1902.
- CLAUDE. — *C. R.*, **136**, p. 1659, 1903; **137**, p. 783, 1903.
- TRAYERS et JAQUEROD. — *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **45**, p. 416, 1903.
- CLAUDE. — (Nouvel appareil). *C. R.*, **131**, p. 500, 1900; **134**, pp. 1568, 1571, 1902; **141**, pp. 762, 823, 1905; **142**, p. 1333, 1906; **143**, p. 583, 1906; **144**, p. 1037, 1907; **148**, p. 1454, 1909; **149**, p. 915, 1909; *Journ. de Phys.*, (4), **5**, p. 5, 1906; **8**, p. 843, 1909. *Air liquide, oxygène, azote*, Paris, 1909; *Bull. de la Soc. fr. de Phys.*, 15 avril 1910.
- MC INTOSH. — (C^2H^4). *J. phys. Chem.*, **11**, p. 306, 1907.
- MOISSAN. — (PF^2 , PF^3 , PF^5O , BF^3 , SiF^4). *C. R.*, **138**, p. 789, 1904; *Ann. de chim. et phys.*, (8), **8**, p. 84, 1906.
- MOISSAN et LEBEAU. — (AzO^*F). *C. R.*, **140**, p. 1621, 1905; *Ann. de chim. et phys.*, (8), **8**, p. 221, 1906.

- GIBBS. — (AzH^3 , CH^3Cl , SO^2 , CH^3Az). *J. Amer. chem. Soc.*, **27**, p. 851, 1905.
 ADWENTOLZKI. — (AzO) *Bull.*, Cracovie, 1909, p. 742.
 BRILL. — (AzH^3). *Ann. de Phys.*, (4) **21**, p. 170, 1906.
 FRANKLIN. — (AzH^3). *Ann. de Phys.*, (4), 24, p. 367, 1907.
 DE FORCRAND. — (AzH^3). *Ann. de chim. et phys.*, (7), **28**, p. 537, 1903.
 DAVIES. — (AzH^3). *Proc. R. Soc.*, **78**, p. 41, 1906.
 OLSZEWSKI. — (Nouveaux appareils). *D. A.*, **10**, p. 768, 1903; **2**, p. 196, 1903;
Ann. de chim. et phys., (7), **29**, pp. 289, 480, 1903.
 TRAVERS. — (Hydrogène). *Phil. Mag.*, (6), **1**, p. 411, 1901; *Zeitschr. f. phys. Chem.*,
37, p. 100, 1901; *Nature* (angl.), **69**, p. 477, 1904.
 DEWAR. — (Hydrogène). *C. R.*, **126**, p. 1408, 1898; **129**, p. 451, 1899; *Ann. de chim. et phys.*, (7), **14**, p. 145, 1898; **17**, pp. 1, 12, 1899; **18**, p. 145, 1899;
23, p. 417, 1901.

7. — Volatilisation des corps solides.

- RAMSAY et YOUNG. — *Phil. Trans.*, **175**, pp. 37, 461, 1884; *Phil. Mag.*, (5), **23**,
 p. 61, 1887.
 CARNELLEY. — *Nature*, (angl.), **42**, p. 130, 1880; *Chem. News*, **42**, p. 313, 1880.
 REGNAULT. — *Recht. des Expér.*, **2**, p. 751; *C. R.*, **39**, p. 406, 1854; *Pogg. Ann.*,
93, p. 575, 1854.
 KIRCHHOFF. — *Ges. Abhandl.*, p. 482; *Pogg. Ann.*, **103**, p. 206, 1858.
 W. THOMSON. — *Trans. R. Soc. Edinb.*, 1851.
 R. HELMHOLTZ. — *W. A.*, **27**, p. 522, 1886.
 FISCHER. — *W. A.*, **28**, p. 400, 1886.
 JULIN. — *Bihang. d. Stockholm Akad.*, **17** Afd. 1, n° 1, 1891-1892.
 FERCHÉ. — *W. A.*, **44**, p. 265, 1891.
 KOLAČEK. — *W. A.*, **29**, p. 347, 1886.
 WÜLLNER. — *Lehrb. der Experimentalphysik*, **2**, p. 825, Leipzig, 1896, 5^e éd.
 ZENGHELI. — *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **50**, p. 219, 1904; **57**, p. 90, 1907.
 MOSS. — *Proc.*, Dublin, **11**, p. 103, 1906.
 KAHLBAUM. — *Phys. Zeitschr.*, **1**, pp. 62, 67, 1899; **3**, p. 32, 1901.
 KAHLBAUM, RUTH et SIEDLER. — *Zeitschr. f. anorgan. Chem.*, **29**, pp. 177-207, 1902.
 ALLEN. — *Journ. of the chem. Soc.*, **1**, p. 400, 1900.
 STELZNER. — *Diss.*, Erlangen, 1901, Vieweg u. Sohn.
 NIEDERSCHULTE. — *Diss.*, Erlangen, 1903, Vieweg u. Sohn.
 BARKER. — *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **71**, p. 235, 1910.
 BAXTER, HICKEY et HOLMES. — *J. Amer. chem. Soc.*, **29**, p. 127, 1907.
 ARCTOWSKI. — *Zeitschr. f. anorgan. Chem.*, **7**, p. 167, 1894; **12**, p. 427, 1896.
 SPERANSKI. — *Zeitschr. f. phys. Chem.*, **46**, p. 70, 1903; **51**, p. 45, 1905.
 MURVIN. — *Extract n° 10 from Annual Rep. of the Chief Signal Office*, 1891, p. 351,
 Washington, 1892.
 THIESEN. — *W. A.*, **67**, p. 690, 1899; *Annal. de Phys.*, (4), **29**, p. 1057, 1909.
 SCHEEL. — *Verh. d. d. phys. Ges.*, **5**, p. 237, 1903; **7**, p. 391, 1905.
 SCHEEL et HEUSE. — *Annal. de Phys.*, (4), **29**, p. 723, 1909.
 NERNST. — *Verh. d. d. phys. Ges.*, **11**, p. 314, 1909.
 THIESEN et SCHEEL. — *Wiss. Abh. d. Reichsanst.*, **3**, p. 71, 1900.
 DU BOIS et WILL. — *Verh. d. d. phys. Ges.*, **1**, p. 168, 1899.
 KUNEN et ROBSON. — *Phil. Mag.*, (6), **3**, p. 149, 1902.
 ZELENY. — *Phys. Rev.*, **23**, p. 308, 1906; **25**, p. 490, 1907; *Phys. Zeitschr.*, **7**,
 p. 716, 1906.

- ZELENY et SMITH. — *Phys. Rev.*, **24**, p. 42, 1907; *Phys. Zeitschr.*, **7**, p. 667, 1906.
 DE BOIS. — *Phys. Rev.*, **24**, p. 445, 1907; *Phys. Ztschr.*, **7**, p. 930, 1906.
 NERNST. — (Indiqué par FALCK)
 FALCK. — *Phys. Zeitschr.*, **9**, p. 433, 1908.

8. — Dissociation.

- DUHEM. — *Le potentiel thermodynamique*, Paris, 1886.
 PASSALSKI. — *Equilibre des masses en contact* (en russe), Odessa, 1895.
 DEBRAY. — *C. R.*, **64**, p. 603, 1867.
 LE CHATELIER. — *C. R.*, **102**, p. 1243, 1886.
 HORSTMANN. — *Chem. Ber.*, **2**, p. 137, 1869.
 AIMÉ. — 1837; imprimé de nouveau dans DUHEM. *La tension de dissociation avant*
 SAINTE-CHAIRE DEVILLE, Paris, 1899, et *Journ. de phys.*, (3), **8**, p. 649, 1899.